УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

535.37

ТРИПЛЕТНОЕ СОСТОЯНИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ*)

С. Лоуэр, М. Эль-Сайед

СОДЕРЖАНИЕ

Ι.	Введение																						289
Π.	Внутримол	іе кул	ярн	ые	сив	гле	т-т	эип	ле	тны	eб	езы	злу	уча	тел	ьн	ые	пр	оце	ecci	Ы		296
III.	Излучател	ьные	про	цес	сы с	; уч	act	ием	ми	ижі	iero	э тр	ли	лет	HOI	CO (coc	тоя	ни	я		•	308
IV.	Бимолеку:	иярнь	16 I	взаі	имо)	цейс	TBF	я	с	уча	CTE	тем	ΗJ	IЖI	его)	гри	пл	етн	orc) C	0-	
	стояния.	• •		•	• •	•	•	•	٠	•	•		•	•		•		•	•	•	•	•	329
Циті	ированная	лите	рату	ура			•	•				•		•					•				343

1. ВВЕДЕНИЕ

А. Исторический обзор

Впервые связь спектроскопического явления с триплетным уровнем органической молекулы была установлена в 1937 г. Скляром ³³⁴, который наблюдал полосы поглощения бензола в области 3400 Å и. основываясь на их слабой интенсивности, приписал их синглет-триплетному интеркомбинационному переходу. Ранее Яблонский ¹⁵⁵ предложил схему уровней энергии для объяснения фосфоресценции - явления, которое интенсивно изучалось Вавиловым и Левшиным ³⁸³, Ковальским ¹⁸⁸ и др. Предполагалось, что фосфоресценция представляет собой прямой излучательный переход из «метастабильного состояния», которое энергетически расположено несколько ниже, чем «обычное лабильное», или флуоресцентное (возбужденное синглетное), состояние. Явная связь между скляровским спектром абсорбции и известным спектром фосфоресценции бензола не была замечена. В 1941 г. Льюис, Линкин и Магель²⁰⁷ предположили, что характерные спектры поглощения фосфоресцирующих молекул (Т — Табсорбция) могут быть обусловлены возбуждением триплетной молекулы, но авторы не смогли отличить эту возможность от молекулярной таутомерии. В 1943—1944 гг. Теренин 439 установил сходство между фосфоресценцией и хорошо известными мультиплетно-запрещенными переходами в атомных системах и предложил ввести понятие триплетного бирадикала. Независимо в 1944 г. Льюис и Каша ²⁰⁴ опубликовали свою хорошо известную работу, в которой отождествили фосфоресценцию и излучательную интеркомбинацию между нижним триплетным возбужденным состоянием и (синглетным) основным состоянием. Вскоре Льюис и Кальвин 202, 203 подтвердили существование неспаренных электронов в фосфоресцентном состоянии. Вейсман и Липкин 359 установили, что фосфоресценция (во флуо-

^{*)} S. K. Lower, M. A. El-Sayed, The Triplet State and Molecular Electronic Processes in Organic Molecules, Chem. Rev. 66, 199 (1966). Перевод Е. Б. Свешниковой, редакция В. Л. Ермолаева и Т. Н. Болотниковой (примечания В. Л. Ермолаева).

⁷ УФН, т. 94, вып. 2

ресцеине) обусловлена электрическим дипольным излучением. Тем самым они исключили возможность того, что длительное излучение есть результат (менее вероятных) электрических квадрупольных или магнитных дипольных переходов. Мак-Клюр²²² опытами по возмущению молекул при введении в них тяжелых атомов показал, что за интеркомбинационные переходы в молекулах ответственно спин-орбитальное взаимодействие, что подтвердило триплетный характер фосфоресцентного состояния. Проведенное Хатчисоном и Мэнгумом изучение триплетного состояния нафталина методом электронного парамагнитного резонанса дало окончательный ответ на этот вопрос ^{149, 150}.

> Б. Возбуждение и дезактивация нижнего триплетного состояния

1. Возбуждение триплетного состояния. Крайне низкий коэффициент поглощения $S_0 \longrightarrow T_1$ -переходов делает прямое возбуждение триплетного состояния малоэффективным процессом, однако его можно осуществить при достаточно интенсивном облучении ^{6, 307}, что представляет интерес в связи с появлением лазеров ^{124, 184}.

Заселение триплетного состояния обычно достигается возбуждением верхних синглетных уровней, позволяющим полностью использоватьнадающий свет за счет поглощения в одной или нескольких полосах $S_1 \leftarrow S_0$ -переходов. Затем внутримолекулярная конверсия и процессы переноса переводят часть возбужденных молекул в триплетные состояния. В жестких средах триплетное состояние успешно заселяется при постоянном освещении. В жидких средах из-за относительно короткого времени жизни триплетного состояния необходимы лампы высокой интенсивности. Техника импульсных вспышек большой интенсивности, развитая Норришом ²⁵⁰, Портером ²⁷⁶ и Рамзаем ²⁹⁰, позволила усовершенствовать этот метод.

Триплетные возбужденные состояния могут возникать при рекомбинации электрона с ионизованной молекулой ^{35, 201, 210}. Первоначальное образование пары ион электрон или радикалов может быть вызвано облучением светом достаточной энергии, электронным пучком, ү- или рентгеновскими лучами ²²⁹ или возникать при химической реакции.

Термическое заселение триплетного состояния легко достигается в диантроне (9,9'-дикето-9,9'-диантрацене), который имеет относительно низко расположенный триилетный уровень. Желтый раствор этого вещества при нагревании становится зеленым (пример термохромизма). Изменение цвета вызвано, по-видимому, триплет-триплетным поглощением.

Возбуждение путем межмолекулярного переноса энергии с более высокого *T*- или *S*-состояния ответственно за сенсибилизованную фосфоресценцию и другие явления, которые обсуждаются в этой статье.

2. В и д ы триплетного затухания. Рис. 1 является усовершенствованной схемой Яблонского ¹⁵⁵, на которой представлены энергии различных низколежащих состояний молекул типичных ароматических углеводородов относительно основного состояния S_0 . Два набора вибронных состояний, базирующихся на S_0 , S_1 , S_2 и T_1 , T_2 , составляют соответственно синглетную и триплетную системы. Переходы между состояниями различных систем называются интеркомбинациями и в соответствии с правилом отбора по мультиплетности обычно имеют вероятность, в 10^{-6} раз меньшую, чем разрешенные по симметрии и спину переходы внутри любой из систем ¹⁷¹.

Различные электронные переходы делятся на излучательные и безызлучательные (соответственно сплошные и штриховые линии на рис. 1). При безызлучательных переходах избыток электронного возбуждения превращается непосредственно в тепло. Этот процесс обычно называют внутренней конверсией (internal conversion), когда он происходит между состояниями одной и той же системы, тогда как безызлучательную $S_1 \rightarrow T$ -интеркомбинацию называют интеркомбинационной конверсией (intersystem crossing) ¹⁷¹ *).

Деградация с нижних испускающих уровней (S_i или T_i) в основное состояние часто называется тушением, особенно когда она возникает

под действием другой молекулы. Процессы внутренней конверсии, связывающие верхние состояния с нижним возбужденным уровнем того же множества, осуществляются очень быстро ($k_9 = 10^{10}$ — — 10¹³ сек⁻¹). Последнее следует из того факта, что излучение (происходящее с максимальной скоростью 10⁹ сек⁻¹) наблюдается только с нижнего возбужденного уровня данной мультиплетности, и, следовательно, в данном случае оно конкурирует с безызлучательным процессом, который по крайней мере в 10³ раз быстрее его. Коэффициент 10³ отражает экспериментальные ограничения: практически не измеряют интенсивности, которые более чем в 10³ раз слабее, чем люминесценции обычно исследуемых веществ. Олнако. применяя чувствительную аппаратуру, Паркер и Хэтчард 262 сумели измерить отношение $q_{\phi oc\phi} / q_{\phi \pi} <$ < 10⁻⁵. С помощью такой аппаратуры можно изучать отношение



Рис. 1. Пути триплетного возбуждения и затухания.

Сплошными стрелками обозначены излучательные процессы, соответствующие поглощению или испусканию света. Штриховые и волнистые стрелки обозначают безызлучательные одномолекуларные и бимолекулярные процессы соответственно. См. текст для определения различных констант скоростей.

испускания с более высоких возбужденных синглетных уровней к испусканию с первого возбужденного синглетного уровня и точно определять скорость дезактивации более высоких возбужденных синглетных состояний.

По ширине полос поглощения в матрице инертного газа Робинсон ²⁹⁶ оценивает время жизни электронно-колебательных уровней второго возбужденного состояния нафталина не больше чем в 10⁻¹¹ сек.

Излучательный переход между двумя состояниями одинаковой мультиплетности известен как флуоресценция. Вследствие очень большой скорости безызлучательной конверсии между близко расположенными возбужденными состояниями наблюдается только $S_1 \longrightarrow S_0$ -флуоресценция. Испускание с нижнего триплетного состояния в основное состояние $(T_1 \longrightarrow S_0)$ называется фосфоресценцией ¹⁷¹. Когда S_1 - и T_1 -состояния энергетически близки и т последнего достаточно велико, часто происходит «обратный» процесс интеркомбинационной конверсии ($S_1 \leftarrow T_1$). Термиче-

^{*)} В советской научной литературе нет твердо установившейся терминологии для обозначения различных типов безызлучательных переходов в органических молекулах. Мы будем называть безызлучательные переходы из высоких возбужденных состояний в более низкие возбужденные состояния той же мультиплетности внутренней конверсией (английский термин internal conversion), безызлучательный переход $S_4 \longrightarrow T$ — интеркомбинационной копверсией (intersystem crossing) и безызлучательные переходы $S_4 \longrightarrow S_0$ — интеркомбинационной электронной энергии, $T \longrightarrow S_0$ — интеркомбинационной деградацией. (Прим. ped.)

ское возбуждение молекулы, уже находящейся в триплетном состоянии (часто возможное даже при температуре ниже комнатной), приводит к интеркомбинационному переходу и испусканию, соответствующему по спектру нормальной флуоресценции, но с более длинным временем жизни в результате промежуточного пребывания молекулы в долгоживущем триплетном состоянии. Это испускание — одна из форм замедленной флуоресценции, которую мы назовем просто «замедленная флуоресценция», в отличие от аннигиляционной замедленной флуоресценции (см. ниже).

Многие названия были введены задолго до того, как было понято происхождение излучения. Они применялись в соответствии с некоторыми свойствами излучения (например, время жизни, длина волны), которые не всегда точно отражают его истинную природу. Поэтому часто встречаются названия фосфоресценции: «β-фосфоресценция», «замедленная флуоресценция» и «длинноволновая фосфоресценция», или «длинноволновая люминесценция». Замедленную флуоресценцию также называют «α-фосфоресценция», «фосфоресценция» ²⁸⁶, ³⁰⁴ и «коротковолновая фосфоресценция». Все эти термины встречаются во многих старых (до 1950 г.) работах, а также в некоторых советских и большинстве польских статей, что затрудияет пользование рефератами и указателями; подчас тип обсуждаемого излучения можно уяснить лишь из контекста или зная заранее свойства исследуемых веществ.

Другими причинами замедленной флуоресценции служат рекомбинация радикала и иона и триплет-триплетная аннигиляция. Большой интерес к последней привел к применению термина «замедленная флуоресценция» для обозначения $S_1 \rightarrow S_0$ испускания, возникающего при взаимодействии триплетов, без каких-либо пояснений. Очень медленные процессы рекомбинации электрона и иона в жесткой среде иногда дают начало рекомбинационной замедленной фосфоресценции ²¹⁰, которая может длиться даже в течение часа ²⁰¹.

Триплет-триплетное взаимодействие, упомянутое выше, и безызлучательный межмолекулярный T - T- или T - S-перенос являются очень важными процессами триплетной дезактивации, особенно в жидких и твердых растворах.

Триплет-триплетное поглощение — один из видов дезактивации триплета, особенно при высокой интенсивности света и, в частности, когда процесс сопровождается фотореакцией или фоторазложением. В работе ³²⁶ фоторазложение жестких растворителей, содержащих нафталин, объяснено как поглощение второго фотона нафталином в состоянии T₁, сопровождающееся переносом энергии от более высокого триплетного состояния нафталина на растворитель *).

В жидком растворе наиболее вероятным путем дезактивации триплетных возбужденных молекул является бимолекулярное (или псевдомономолекулярное) тушение молекулярным кислородом или другими прамесями.

Обсуждая кинетику флуоресценции и фосфоресценции **), Фёрстер ¹⁰¹ ограничился случаями низкой триплетной концентрации и низкой интенсивности возбуждающего света, когда можно не принимать во внимание триплет-триплетную аннигиляцию и триплет-триплетное поглощение. Были получены следующие уравнения: затухание синглетов:

$$\frac{d[S_1]}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3)[S] + k_6[T] + k_0[S_0], \tag{1}$$

затухание триплетов:

$$\frac{d[T]}{dt} = -(k_4 + k_5 + k_6)[T] + k_3[S_1],$$
(2)

^{*)} Вопросам фотосенсибилизованного ароматическими соединениями разложения растворителей при 77° К, осуществляющегося в результате двухквантового процесса, переводящего молекулу сенсибилизатора в высокие возбужденные триплетные состояния, посвящено большое количество капитальных работ советских авторов (Теренина, Холмогорова и сотр. 442, Воеводского и сотр. 384, Багдасарьяна и сотр. 380).

 ^{**)} Кинетика процессов фосфоресценции и замедленной флуоресценции на основе «вероятностной» схемы трех уровней Иблонского впервые была рассмотрена Свешниковым в 1948 г. ⁴³¹ и подробно изложена в его докторской диссертации ⁴³⁴. (Прим. ped.)

квантовые выходы:

$$\left.\begin{array}{l}
q_{\phi\pi} = \frac{k_{1}}{k_{1} + k_{2} + k_{3}}, \\
q_{\phi o c \phi} = \frac{k_{4}k_{3}}{\lambda}, \\
q_{3. \phi\pi} = \frac{k_{1}k_{3}k_{6}}{(k_{1} + k_{2} + k_{3})\lambda}, \end{array}\right\}$$
(3)

наблюдаемые времена жизни:

$$\frac{1}{\tau_{\oplus \pi}} = k_1 + k_2 + k_3, \tag{4}$$

$$\frac{1}{\tau_{\text{thooth}}} = k_4 + k_5 + k_8 \frac{k_1 + k_2}{k_1 + k_2 + k_3} , \qquad (5)$$

где $k_5 = k'_5 + k''_5$, $k'_5 -$ константа скорости мономолекулярного $T_1 \sim \rightarrow S_0$ -тушения и $k''_5 = k''_{50}$ [II], где k''_{50} — константа скорости бимолекулярного тушения другим веществом II. Сходное определение $k_2 = k'_2 + k''_2$ применимо к процессу флуоресценции. Смысл остальных констант ясен из рис. 1:

$$\lambda = (k_1 + k_2 + k_3) (k_4 + k_5 + k_6) - k_3 k_6$$

п

$$k_{\theta} = k_{\mu}^{0} e^{-\Delta E/RT},$$

 k_6 — скорость $T_1 \longrightarrow S_1$ -процесса и k_5' пренебрежимы при низких температурах. Таким образом,

$$\frac{1}{t_{\phi \circ c \phi}} = k_4 + k_5'. \tag{6}$$

В жидком растворе бимолекулярное (часто исевдомономолекулярное) тушение молекулами примесей — напболее обычный путь дезактивации триплетных состояний. В разбавленной жесткой среде тушение фосфоресценции вызвано главным образом внутримолскулярным $T_1 \sim \to S_0$ -безызлучательным процессом k_5' .

Кинетические схемы для вычисления этих констант скоростей из экспериментальных данных приведены Коизуми и Като ¹⁸⁷, Гилмором и Лимом¹⁰⁹ и Аристовым и Свеллниковым ³⁷⁸.

Поскольку излучение фосфоресценции конкурирует с процессами безызлучательного затухания, которые обычно протекают весьма быстро, необходимо различать наблюдаемое фосфоресцентное время жизни $\tau_{\phi o c \phi}$ и излучательное (или е с т ес т в е п н о е) время жизни $\tau_0 = 1/k_4$, которое наблюдалось бы в отсутствие всех тушащих процессов (т. е. когда $k_5 = k_6 = 0$ в уравнении (5)) и является внутренним свойством молекулы. Его иногда оценивают из интенсивности синглет-триплетного поглощения, с которым оно связано следующим выражением:

$$\tau_0 = \frac{1,5}{\bar{v}^2 f} \,,$$

где f—сила осциллятора и \overline{v} —дентр тяжести полосы поглещения в волновых числах, или эквивалентно (см. работу ¹⁰¹),

$$k_4 = \frac{1}{\tau_0} = \frac{(\overline{\nu})^2}{3,47 \cdot 10^8} \frac{g_1}{g_u} \int \varepsilon \, d\overline{\nu},$$

где v — средняя частота для молекулярного перехода и g₁ и g_u — степени вырождеиия соответственно нижнего и верхнего состояний.

Ним оботнолься илисто и зарилого с ди для триплетного состояния. Из-за спинорбитальных правил отбора вероятности перехода на все три подуровня не равны и для ароматических молекул могут отличаться от нуля самое большее для двух из трех подуровней. Таким образом, g_u равно 1 или 2, но не 3, как предполагалось ранее *). Приведенная выше формула относится к резонансному переходу. Для сильно разрешенных молекулярных переходов формула была недавно модифицирована Стриклером и Бергом ³⁴⁹.

293

^{*)} В только что появившейся статье Азуми, О'Доннела и Мак-Глинна¹²а это утверждение оспаривается. (Прим. ред.)

3. Типы молекулярных электронных переходов. Молекулярное электронное состояние можно описать, охарактеризовав соответствующую электронную конфигурацию и электронное распределение. Последние в свою очередь выражаются через одноэлектронные волновые функции, которые можно найти методом валентной связи или методом молекулярных орбит.

Практически при обсуждении ненасыщенных систем более удобен последний метод.

На рис. 2 приведены диаграммы орбиталей и электронные конфигурации для σ-, л- и n (несвязывающих)-орбиталей пиридина в основном



Рис. 2. Электронные орбиты, состояния и переходы для пиридина.

и нескольких различных возбужденных состояниях. Ридберговские переходы (в которых меняется главное квантовое число) не указаны, так как они расположены в труднодоступной энергетической области и не были так тщательно изучены, как нижние субридберговские состояния. Переход I, известный как (n, π^*)-переход, имеет место в соединениях, содержащих гетероатомы. Переход II типа (π , π^*) осуществляется во всех ненасыщенных соединениях. Переходы III и IV — соответственно переходы типа (π , σ^*) и (σ , σ^*) — наблюдаются только в вакуумной ультрафиолетовой области.

В. Основные достижения за последние годы

Последние годы ряд ученых, формально работающих в различных областях, посвятили свои исследования нижнему триплетному состоянию ненасыщенных молекул. Наиболее удобным способом изучения триплетного состояния, вероятно, является фосфоресцентная спектроскопия, а недавно развитые методы получения хорошо разрешенных квазилинейчатых молекулярных спектров излучения дали важную информацию об интерпретации триплетов и их конфигурациях *). Поляризационные

^{*)} Обзор по одному из наиболее широко используемых методов — методу Шпольского см. 451, 452. (Прим. ред.)

опыты способствовали пониманию процесса испускания. Опыты по магнитному резонансу оставили мало сомнений в триплетном характере фосфорссцентного состояния. Предложенная качественная теория безызлучательных процессов стимулировала дальнейшие эксперименты по изучению кванговых выходов, энергий активации и влияния окружения на времена кизни.

Рассмотрен механизм внутри- и межмолекулярного влияния тяжелого атома. Формы молекул в триплетном состоянии изучены оптическим и ЭПР методами. По спектрам ЭПР монокристаллов были вычислены распределение электронной плотности и симметрия ароматических молекул в возбужденном триплетном состоянии в кристалле-основе. Перенос энергии в триплетное состояние и от него был исследован и продемонстрирован спектроскопическим, химическим и ЭПР методами.

Триплетное состояние представляет большой интерес для фотохимии. Относительно долгое время жизни (даже в жидкой среде) и присутствие двух неспаренных электронов приводят к большой реакционной способности этого состояния. За последние несколько лет энергии триплетных состояний некоторых нефлуоресцирующих молекул были успешно определены методом «химической спектроскопии»; используя тринлет-триплетный неренос, сопровождаемый химическими изменениями в акцепторе, можно определить эффективность переноса, а также относительные положения триплетных состояний различных доноров и акцепторов. Особенно плодотворным оказалось изучение триплет-триплетного поглощения в жидкой среде. Оно дало много кинетических данных о процессе тушения триплетного состояния.

Изучение поляризации T - T-поглощения в жестких стеклах и кристаллической среде позволило интерпретировать эти переходы в некоторых ароматических системах.

Доказано существование триплетных экситонов и показано, что они имеют бо́льшую длину диффузии, чем синглетные экситоны в органических кристаллах. Открыта триплет-триплетная аннигиляция — новый эффект — с участием триплетных состояний многоатомных молекул. Это взаимодействие приводит к возникновению флуоресценции, время жизни которой определяется скоростью взаимодействия триплетных молекул. Эти процессы были обнаружены в газах, жидкостях, стеклах и кристаллах.

Наблюдалось $T_1 \leftarrow S_0$ -поглощение, усиленное внешним возмущением. Для этого использовали растворители, содержащие тяжелые атомы, а также O_2 и NO; были предложены теории, объясняющие это усиление.

В экспериментах по магнитному вращению определена $T_1 - S_0$ -абсорбция для некоторых гетероциклов и кетонов.

Был продемонстрирован косвенный метод измерения $T_1 \leftarrow S_0$ -абсорбции в кристаллах, в котором определялась кривая активации образования триплетного состояния при возбуждении в области $T_1 \leftarrow S_0$ -поглощения по сцектрам возбуждения или фосфоресценции или замедленной флуоресценции, обусловленной триплет-триплетным взаимодействием.

Данный обзор охватывает период 1956—1964 гг. и посвящен только нижнему возбужденному (не основному) триплетному состоянию. Обзоры на эту тему были ранее написаны Кашой и Мак-Глиином ¹⁷⁶ и Ридом ²⁹⁴, ⁴³⁰. Из-за огромного количества работ по этому вопросу невозможно обсудить каждую из них. Некоторые вопросы были подробно рассмотрены ранее, и поэтому здесь будут рассмотрены только важные новые результаты. Из-за бурного развития в области фотохимии триплетного состояния в нашем обзоре не делается попыток обсуждения этого вопроса. Тех, кто интересуется некоторыми специальными вопросами фотохимии, мы отсылаем к ссылкам, данным в табл. І.

Таблица I

Статьи по вопросам, относящимся к триплетному состоянию

Тема	Авторы					
1. Органическая фотохи- мая	Adv. Photochem. 251 Теренин 440 Калверт, Питтс 36а Ливингстон 217					
2. Люминесценция	Хохштрассер и портер 140 Турро 414a Левщин 413 Свещников 434 Уиндзор 369 Хохштрассер 141					
3. Экситоны	Давыдов 385 Нокс 186 Каша 173 Хохитрассер 141					
Триплетные экситоны	Мак-Клюр 226 Крэйг и Уолмсли ⁵³ Джортнер, Райс, Кац и Чой 159					
 4. Перенос энергии: а) теоретические рас- смотрения триплет-триплетный б) в биологических си- стомах 	Фёрстер 100,104 Каща 171,174 Декстер 63 Ливингстон 218 Ермолаев 403 Рабинович 289 Рида 293					
стемах в) в фотосинтезе г) безызлучательные переходы в жидкой среде	Робинсон 298 Сейболд и Гоутерман 318					
5. (n, л*)-переходы	Сидман 324 Гудман 111 Каша 175					
6. Техника спектроскопии	Робинсон 297 Паркер и Хэтчард 261					
7. Изучение спектров ЭПР: а) в кристаллах б) в стеклах	Хатчисон 147 де Гроот и Ван-дер-Ва- альс 120					
 в) в биологии 8. Интерпретация симмет- рии триплетного состоя- ния 	Шмоллер 385 Кернс 179 Шпольский 451, 452					

II. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИНГЛЕТ-ТРИПЛЕТНЫЕ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

А. Теории безызлучательных переходов в жестких средах

Только недавно удалось достичь лишь качественного понимания безызлучательных переходов, но, несмотря на отсутствие точных количественных данных о квантовых выходах, это привело к развитию теорий этих процессов. Независимо были развиты две теории ^{117, 301, 302} безызлучательных переходов. Они отличаются формально друг от друга учетом разных возмущающих факторов. Окончательные результаты отличаются главным образом предсказанием различного влияния температуры на вероятность безызлучательного перехода.

1. Теория фононного поля. Гоутерман¹¹⁷ рассмотрел проблему полуклассически. В его модели молекулы, возбужденные в вибронные состояция, взаимодействуют с зависящим от времени колеблющимся фононным полем. Рассмотрение подобно данному ранее для взаимодействия молекулярной системы с фотонным полем. В этом случае вероятность перехода k для безызлучательного процесса между двумя уровнями m и n дается формулами

$$k_{\rm Hen} \propto \frac{4\omega^3}{3\hbar c_s^3} | \overline{M}_{mn}^s|^2 [1 + (e^{h\nu/2\pi hT} - 1)^{-1}], \tag{7}$$

$$k_{\text{HOF,I}} \propto \frac{4\omega^3}{3\hbar c_s^3} | \overline{M}_{mn}^s |^2 (e^{h\nu_1 2\pi kT} - 1)^{-1},$$
(8)

где $\omega/2\pi c = E_m - E_n$ (в см⁻¹), c_s — скорость звука, M^s_{mn} — матричный элемент, связывающий два состояния. Он состоит из произведения факторов колебательного перекрытия и электронных матричных элементов. Последний не ограничивается дипольным членом. Гоутерман показал важность более высоких членов.

Согласно этой теории, если конечное молекулярное состояние ниже начального молекулярного уровня, происходит испускание фононов, в обратном случае имеет место поглощение. Гоутерман показывает, что в первом приближении учитываются только единичные фононные процессы. Было указано ¹²³ на необходимость распространения этой теории на случай возможных нелинейных взаимодействий с учетом многофононных процессов. Приведенные выше уравнения показывают сильную зависимость вероятности безызлучательных переходов (особенно фононного поглощения) от температуры.

2. Теория Робинсона и Фроша. Робинсони Фрош^{301, 302} развили теорию, основные положения которой сводятся к следующему. В общем случае рассматривается квантовомеханическая система — исследуемая молекула 🕂 окружение (кристаллическая решетка, растворитель и т. п.), для которой характерна высокая степень вырождения состояний. Нулевые состояния такой системы нестационарны, так как связаны не зависящими от времени взаимными возмущениями. Безызлучательные переходы любого типа в молекулах есть просто результат переходов между вырожденными или почти вырожденными нестационарными состояниями всей системы. Влияние решетки (окружения) сводится к увеличению плотности конечных состояний, связанных с вибронными уровнями молекулы. Тесно расположенные колебательные уровни решетки (окружения) создают возможность резонанса начальных и конечных состояний, увеличивая тем самым их взаимодействие. Поскольку конечное состояние перехода есть квазиконтинуум, быстрая колебательная релаксация препятствует обратному переходу в начальное состояние. Выражение для вероятности безызлучательного перехода имеет вид

$$k_{\mathbf{I},\mathbf{II}} - \frac{8\pi^{2}\tau}{h^{2}} \mid i, j \langle \theta_{\mathbf{I}i} \theta_{\mathbf{I}Ij} \rangle^{2} \langle \Phi_{\mathbf{I}} \mid \mathscr{H}' \mid \Phi_{\mathbf{II}} \rangle^{2}, \tag{9}$$

где θ_i и θ_j — колебательные волновые функции, принадлежащие двум различным электронным состояниям Φ_I и Φ_{II} , τ — время колебательной релаксации, \mathscr{H}' — гамильтониан возмущения. Если I и II — синглет и триплет, \mathscr{H}' есть оператор спин-орбитального взаимодействия; если же оба состояния имеют одинаковую мультиплетность, \mathscr{H}' может описывать кулоновское взаимодействие между электронами и ядрами системы или быть оператором вибронных взаимодействий. Множитель колебательного перекрытия обычно гораздо меньше единицы, за исключением областей пересечения поверхностей потенциальной энергии, где он равен единице. Согласно теории Робинсона и Фроша вероятность безызлучательного перехода не сильно зависит от температуры. Исследование нафталина и нафталина- d_8^{123} показывает, что вероятность безызлучательного перехода $\hat{T}_1 \sim \rightarrow S_0$ не зависит от температуры, что подтверждает идеи Робинсона и Фроша. Однако недавние исследования²³ по-



Рис. 3. Возбуждение паров тетрацена во второе синглетное возбужденное состояние приводит к быстрой конверсии на высокий колебательный уровень S₁ и последующему испусканию с этого уровня (постольку, поскольку молекула не теряет энергию при соударениях) на сходный по высоте уровень основного состояния S₀ (Уильямс и Голдсмит ³⁶⁸).

казывают, что вероятность безызлучатель-ных переходов между ${}^{5}D_{0}$ - или ${}^{5}D_{1}$ -уров-нями и основным состоянием Eu^{3+} в хелатах редкой земли зависит от температуры, тогда как переход ${}^5D_1 \sim \rightarrow {}^5D_0$ в той же системе от температуры не зависит. Бсзусловно, следовало ожидать, что переходы с участием л-электронов в нафталине и переходы с участием f-электронов Eu³⁺ ведут себя по-разному; сила их связи с окружением различна. Если связь между молекулой или ионом и ее окружением столь слаба в течение перехода, что фоноиное поле усиливает ее, то скорость безызлучательного процесса определяется величиной фононного возмущения (и поэтому должна зависеть от температуры). Если, с другой стороны, связь со средой уже сильна, то скорость, с которой молекула меняет степень возбуждения в среде, определит скорость безызлучательного процесса.

Интересен недавний эксперимент Уильямса и Голдсмита ³⁶⁸, показавших, что в парах тетрацена безызлучательный переход со второго возбужденного состояния (S₂) на случайно вырожденный, колебательный уровень S₁ происходит при очень низком давлении, когда период между столкновениями гораздо больше излучательного времени состояния S2. Если эти результаты объяснены правильно, следует предположить, что безызлучательный переход в этой молекуле не требует соударения или фононного взаимодействия и переход обусловлен внутримолекулярным возмущением (рис. 3). Последние

несколько лет анализ некоторых данных сводился к обсуждению интегралов в выражениях для вероятности безызлучательного перехода. О результатах см. ниже.

Б. Правила отбора для безызлучательных переходов

1. Интегралы перекрытия колебательных функций и скорость $T_1 \rightarrow S_0$ - перехода. Хатчисон и Мэнтум наблюдали, что т_{фосф} пердейтеронафталина в жесткой среде ~17 сек, т. е. почти в восемь раз больше т обычного нафталина. Для объяснения влияния изотопического замещения на т фосфоресценции было выдвинуто несколько предположений, но, по-видимому, правильно только объяснение Робинсона и сотрудников 301, 370. Эти авторы предположили, что эффект возникает в результате уменьшения вероятности безызлучательного перехода в C₁₀D₈ (по сравнению с C₁₀H₈) благодаря относительно малым значениям интеграла перекрытия между нулевой колебательной волновой функцией триплетного состояния и функцией изоэнергетических углерод — дейтерий колебаний основного состояния. В интеграл перекрытия в уравнении (9) входит произведение по всем различным колебательным функциям; если перекрытие, обусловленное водородными колебаниями, различно в двух молекулах, можно ожидать, что отличаются и полные значения интегралов перекрытия и, следовательно, скорости $T_i \longrightarrow S_0$ безызлучательных процессов будут различны.

Опыты с понами редких земель явились повой иллюстрацией влияния дейтерия ча т и интенсивность люминесценции. Кропп и Уиндзор ¹⁹³ заметили рост времени жизни и интенсивности излучения ионов (например, ${\rm Eu}^{3+}$ и ${\rm Tb}^{3+}$) в ${\rm D}_2{\rm O}$ по сравнению с ${\rm H}_2{\rm O}$. Эти попы в растворе гидрированы, и предполагается, что различие в множителих нерекрытия для двух типов водных комплексов должно вызывать большие изменения в скорости безызлучательного затухания. Аналогично этому, Фриман и Кросби ¹⁰⁶ обнаружили, что время жизни люминесценции кристаллической соли редкой земли больше, когда кристаллизационной водой является ${\rm D}_2{\rm O}$, а не ${\rm H}_2{\rm O}$. Было показапо также, что замещение атомов водорода лиганда фтором в некоторых редкоземельных хелатах увеличивает время жизни и интенсивность люминесценции.

Баумик и Наджент ²³ преднолагают, что и этот эффект является следствисм уменьшения интеграла колебательного перекрытия при введении тяжелого атома фтора. Однако различие электронных структур Н и F не позволяет объяснить эффект исключительно меньшими колебательными множителями.

Согласно Робинсону для осуществления безызлучательного перехода нет необходимости в классическом пересечении потенциальной поверхностей Такие переходы из энергии. одного электронного состояния в другое могут возникать за счет туннелирования, особенно если интеграл перекрытия двух соисчезающе мал. стояний не Конечно, при пересечении потенциальных кривых множители перекрытий равны единице и можно ожидать очень высокого значения вероятности перехода. Множители колебательного пе-



Рис. 4. Зависимость интеграла колебательного перекрытия от энергетического расстояния между нижним триплетным и основным состояниями, вычисленная Робинсоном и Фрошем ³⁰¹.

рекрытия зависят от различий в геометрии, разницы в колебательных частотах электронных состояний, размеров молекулы и разности энергий начального и конечного электронных состояний.

Обнаружено, что по мере уменьшения разности энергий между нижним триплетным состоянием и основным состоянием ряда ароматических углеводородов наблюдаемое т фосфоресценции также падает. Робинсон и Фрош ³⁰¹ связывают эту тенденцию с увеличением множителей колебательного перекрытия. Приняв для $T_1 \sim S_0$ -перехода электронный матричный элемент равным 0,01 см⁻¹ и используя наблюдаемое время жизни, они вычислили множители колебательного перекрытия как функцию разности энергий между нижним триплетом и основным состоянием для ряда углеводородов (рис. 4) *). Авторы ³⁰¹ экстраполировали множители перекрытия к единице при $E_T - E_S = 0$. Эта экстраполяция в общем случае не верна и справедлива только для очень больших стабильных молекул, где одноэлектронное возбуждение не влияет на молекулярную структуру.

Ожидается, что изменение равновесных межъядерных расстояний в возбужденном состоянии, по сравнению с основным, влияет на величину колебательного перекрытия и тем самым на фосфоресцентное время жизни;

^{*)} У Робинсона и Фроша ³⁰¹ зависимость логарифма Ф — К-множителя от *Е* — сублинейная функция; более поздние расчеты Зибранда ^{321 в} приводят к линейной зависимости этих величин.

Эль-Сайед ⁷⁴ предположил, что этим же объясняется влияние давления и химического замещения на наблюдаемое время жизни фосфоресценции.

Эль-Сайед 73 подчеркнул также, что могут возникнуть относительно большие разности в межъядерных равновесных расстояниях двух состояний, если они образуются в результате переходов различного характера, например (n, π^*) - и (π, π^*) -состояния в гетероциклах. Интеркомбина-ционные безызлучательные переходы ${}^1(n, \pi^*) \longleftrightarrow {}^3(\pi, \pi^*)$ или $^{1}(\pi, \pi^{*}) \leftarrow \sim \rightarrow ^{3}(n, \pi^{*})$ в гетероциклах могут происходить приблизительно в 100 раз быстрее, чем переход между состояниями того же типа, т. е. $(n, \pi^*) \leftarrow \rightarrow 3(n, \pi^*)$ или $(\pi, \pi^*) \leftarrow \rightarrow 3(\pi, \pi^*)$ при тех же интервалах энергии. Недавние вычисления Росса 306 и сотрудников показывают, что этот коэффициент имеет правильный порядок величины; ими использовалась недавно развитая Хантом, Мак-Коем и Россом¹⁴⁵ теория, позволяющая вычислять скорости туннелирования из факторов колебательного перекрытия. Эта теория рассматривает внутреннюю конверсию и деградацию в ароматических углеводородах как функцию только одного параметра — среднего квадратичного изменения длины связи при возбуждении. Этот параметр можно использовать для определения величины барьера между двумя состояниями, участвующими в безызлучательном переходе. Для вычисления были использованы волновые функции Паризера: для получения необходимых в расчете илин связей в различных возбужденных состояниях использовались эмпирические соотношения. Нулевое значение барьера соответствует пересечению поверхностей потенциальной энергии. Для электронной части S — Т-безызлучательных переходов был выбран множитель запрета 10⁻⁶ по сравнению с S_i — S_i-переходами.

2. Электронный интеграл и интеркомбинационные безызлучательные процессы. Вероятность безызлучательного перехода пропорциональна квадрату ожидаемого значения оператора возмущения, связывающего два состояния, между которыми происходит переход. Для переходов между состояниями различной мультиплетности необходимо наличие спин-орбитального возмущения. Интересно отметить, что в ароматических молекулах типа бензола, нафталина, антрацена спин-орбитальное смешивание между нижним возбужденным триплетным состоянием и основным состоянием исчезающе мало́ в первом приближении. Переходы же в основное состояние на электронноколебательные уровни симметрии A_u , B_{1u} , B_{2u} и B_{3u} спин-орбитально разрешены. Это означает, что $T_1 \sim \rightarrow S_0$ -безызлучательный переход разрешен во втором приближении ³⁰¹.

Азотные гетероциклы обладают и (n, π^*) -, и (π, π^*) -переходами. В соединениях с малым числом колец нижнее синглетное состояние будет (n, π^*) -типа. Большинство этих молекул не флуоресцируют, но имеют сильную фосфоресценцию. Такое поведение не связано с малой излучательной способностью (n, π^*) -перехода, так как интенсивности некоторых (n, π^*) -синглет-синглетных переходов сравнимы с интенсивностью нижних переходов в бензоле, для которого характерна и флуоресценция, и фосфоресценция.

Эль-Сайед ⁷⁵ показал, что в первом приближении спин-орбитальная связь между состояниями одной и той же конфигурации запрещена. Поскольку в моноазинах синглетное и триплетное состояния принадлежат одной конфигурации (n, π^*) , следовательно ⁷⁵, для этих соединений интеркомбинация между (n, π^*) -состояниями запрещена в первом приближении. Было показано, что в полиазинах исчезающе мало́ в первом приближении ⁷⁵ спин-орбитальное взаимодействие между (n, π^*) -состояниями различных конфигураций. Ранее Мак-Клюр ²²⁵ показал, что спин-орбитальное взаимодействие между (л, л*)-состояниями исчезающе мало́ из-за взаимного уничтожения одно- и двухцентровых членов. Комбинируя эти результаты, Эль-Сайед вывел для синглет-триплетных безызлучательных переходов следующие правила

отбора в первом приближении.

$$\begin{aligned} & \operatorname{Tak \ Kak} \\ \langle S_{(n, \pi^*)} | H_{S0} | T_{(n, \pi^*)} \rangle \approx \\ & \approx \langle S_{(\pi, \pi^*)} | H_{S0} | T_{(\pi, \pi^*)} \rangle \approx 0 \\ & \operatorname{H} \\ & \\ & \langle S_{(n, \pi^*)} | H_{S0} | T_{(\pi, \pi^*)} \rangle \neq 0, \end{aligned}$$

то

 $(n, \pi^*) \longleftrightarrow (\pi, \pi^*),$ $(n, \pi^*) \nleftrightarrow (n, \pi^*),$ $(\pi, \pi^*) \nleftrightarrow (\pi, \pi^*).$

Эти правила отбора суммированы на рис. 5. Кроме того, существует упомянутый выше множитель ~ 100 , обусловленный колебательным перекрытием. Таким образом, отсутствие флуоресценции при интенсивной фосфоресценции N-гетероциклов есть результат очень эффективного $S_1 \sim \rightarrow T_1$ -безызлучательного процесса. Численные значения на рис. 5 оценены из приведенных качественных наблюдений, поэтому их не следует использовать для точных вычислений *).

Флуоресценция (n, π^*) -характера известна только для трех N-гетероциклических соединений: сим-тетразина 40, диметил-сим-тетразина 41 и 9,10-диазафенантрена ²¹⁴. Все эти соединения обладают двумя смежными атомами азота в кольце. Взаимодей-

San n # 1/ ^S(n,π*) π-[π,π) 6 # * ίØ 10 Φſ Φ0CΦ ΦΟCΦ 5, \mathcal{S}_o Sn,π*) -.9 T(n. n. *) 17 Str. n. * 10-116.1 -6 $\pi \pi$ tan. (a, n*) 10-7 10 ΦЛ Φ00Φ ΦЛ ቀበርቀ излучательный безызлучательный ~~~~ Время дано в сенундах

Рис. 5. Влияние порядка расположения и типа состояний на скорости безызлучательных и излучательных процессов в *N*-гетероциклических молекулах.

ствие между несвязывающими орбиталями этих двух атомов сильно́, и согласно Эль-Сайеду ⁷⁵ опо может приводить к тому, что энергия нижнего ¹(n, π^*)-состояния опускается ниже энергии ³(π , π^*)-состояния. Это обстоятельство должно сильно снижать скорость интеркомбинационной конверсии с ¹(n, π^*), и флуоресценция из этого состояния успешно конкурирует с интеркомбинационной конверсией. Расчетами ⁴¹, 130 было показано. что другое возможное объяснение ⁷¹, предполагающее. что нижнее триплетное состояние выше по энергии, чем нижнее синглетное, неверно.

Приведенные выше правила отбора были использованы ⁷⁵ для объяснения большего отношения фосфоресденции к флуоресденции в хинолине по сравнению с той же величиной для родственного углеводорода — нафталина. Присутствие (n, π^*) -триплетного уровня между нижними (π, π^*) - и (π, π^*) -уровнями в молекуле хинолина ведет к усилению процесса интеркомбинационной конверсии.

Полное исследование карбонильных соединений еще не проведено. Однако существующие данные предполагают, что по своему поведению они сходны с *N*-гетероциклами. Ароматические альдегиды и кетопы, например бензофенон и бензальдегид, сильно фосфоресцируют, но не флуоресцируют. В этих системах триплетное состояние ароматического кольца может лежать между (*n*, *π**)-синглетными и -триплетными состояниями карбонильной группы. Алифатические кетоны и альдегиды (например,

^{*)} Вопросам связи люминесцентных свойств молекул с относительным расположением (π, π^*) - и (n, π^*) -состояний посвящены работы Нурмухаметова, Плотникова и Шигорина ^{419а, 420а}. (Прим. ред.)

формальдегид) дают и флуоресценцию, и фосфоресценцию. В этих системах отсутствие нижнего (л, л*)-триплетного состояния замедляет процесс интеркомбинационной конверсии, с которым успешно конкурирует флуоресценция. В некоторых таких системах суммарное излучение мало́ и, по-видимому, существенна роль других безызлучательных процессов (например, фотодиссоциации или фотохимической реакции).

чательных процессов (например, фотодиссоциации или фотохимической реакции). Робинсон и Фрош ³⁰¹ вычислили порядок величин скоростей различных интеркомбинационных процессов в бензоле. Их результаты показывают, что интеркомбинационная конверсия в этой молекуле идет по следующему безызлучательному пути:

$$1_{B_{2u}} \longrightarrow 3_{E_{1u}} \longrightarrow 3_{B_{1u}}.$$

Используя разрешающие во времени спектроскопические методы, Баумик и Наджент ²³ обнаружили, что в хелатах Eu³⁺ безызлучательная релаксация между уровнями ⁵ D_1 и ⁵ D_0 медленнее, чем между ⁵ D_2 и ⁵ D_0 . Это различие было объяснено тем, что разложение возмущения, вызванного полем лиганда, по сферическим гармоникам не дает членов соответствующей симметрии, которые связывали бы ⁵ D_0 и ⁵ D_1 , но дает члены, которые могут связывать ⁵ D_0 и ⁵ D_2 .

3. В лияние тяжелых атомов на S - T-безызлуч чательные перехода Содержит спин-орбитальные матричные элементы, которые очень чувствительны к порядковому номеру атома, находящегося вблизи возбужденного электрона. Ожидается, чторост атомного номера будет увеличивать вероятность безызлучательного с S - T-перехода. Известно, что введение галогена в соединение, присутствие иона йода, а также другого тяжелого атома или иона тупит флуоресценцию и вызывает рост выхода фосфоресценции и ее вероятности, что, по-видимому, связано с увеличением скорости интеркомбинационной конверсии и соответственно $T_1 \rightarrow S_0$ -излучательного процесса (см. ниже табл. V).

Мак-Глинн и сотрудники ²³⁴ исследовали влияние внешнего тяжелого атома (для алкилгалогенидов в жестких стеклах) на процесс интеркомбинационной конверсии и на $T_1 - S_0$ -излучательный и безызлучательный ироцессы. Они пришли к выводу, что безызлучательный процесс $T_1 \longrightarrow S_0$ менее чувствителен к возмущению тяжелым атомом, чем интеркомбинационная конверсия, но более чувствителен, чем фосфоресценция. Этот вывод противоречит результатам, полученным Сигелем и Джудекисом ³²⁷, которые, применяя оптический и ЭПР методы, показали, что фосфоресценция более чувствительна к влиянию тяжелого атома, чем интеркомбинационная конверсия и $T_1 \longrightarrow S_0$ -безызлучательный процесс. Опыты по фосфоресценции комплексов переноса заряда между ароматическими углеводородами и тетрагалогенфталевым ангидридом говорят ⁷⁰ о том, что влияние тяжелых атомов акцептора на $T_1 \longrightarrow S_0$ -безызлучательный процесс невелико.

Робинсон и Фрош ³⁰¹ показали, что спин-орбитальная связь может вносить вклад третьего порядка в электронный интеграл для безызлучательных мультиплетно-запрещенных переходов. Например, в случае $T_4 \sim \longrightarrow S_0$ -перехода T_4 -состояние и вибронно-вырожденное S_0 -состояние растворенного вещества не могут взаимодействовать непосредственно, но могут взаимодействовать с состояниями растворителя, которые сильно смешаны спин-орбитальной связью, т. е.

$$\langle T \mid H' \mid S \rangle =$$

$$= \frac{\langle T \mid H^{\mathrm{I}} \mid {}^{3}\psi^{b}_{\mathrm{pactворur}} \rangle \langle {}^{3}\psi^{b}_{\mathrm{pactвоpur}} \mid H_{\mathrm{S0}} \mid {}^{1}\psi^{b}_{\mathrm{pactвopur}} \rangle \langle {}^{1}\psi^{a}_{\mathrm{pactвopur}} \mid H^{\mathrm{II}} \mid S \rangle}{\Delta E_{b}\Delta E_{a}}, \quad (10)$$

где ΔE_a и ΔE_b — разности энергий состояний S и ${}^{1}\psi^{a}_{\text{растворит}}$, T и ${}^{3}\psi^{b}_{\text{растворит}}$ соответственно. Другими словами, синглетное состояние растворенного вещества смешивается электростатически с синглетным состоянием растворителя (${}^{1}\psi^{a}_{\text{растворит}}$), тогда как его триплетное состояние

смешивается с триплетным состоянием растворителя (³ψ^b_{растворит}). Поскольку растворитель содержит тяжелый атом, ¹ψ^a_{растворит} и ³ψ^b_{растворит} сильно смешаны спин-орбитальным взаимодействием, т. е. переход из одного состояния в другое не сильно запрещен правилами отбора по спину. В свою очередь разрешение (в третьем порядке) уменьшает спиновый запрет рассматриваемого S — T-перехода растворенного вещества.

Робинсон и Фрош³⁰¹ полагают, что вследствие требования нарушения (g, u)-правила отбора для матричного элемента взаимодействия и большой величины разности энергий двух состояний тяжелые атомы будут слабо влиять на $T_1 \longrightarrow S_0$ (${}^3B_{1u} - {}^1A_{1g}$)-безызлучательный переход в бензоле. Конечно, ожидается, что в смеси растворителя с тяжелым атомом с другим растворителем комплексообразование будет уничтожать центр симметрии. Предполагают, что главную роль в низкой чувствительности $T_1 \longrightarrow S_0$ перехода к влиянию внешнего тяжелого атома (по сравнению с $S_1 \longrightarrow T_1$ переходом) играет колебательное перекрытие. Все это может привести к большему наблюдаемому влиянию тяжелого атома на $T_1 \longrightarrow S_0$ -излучательный процесс, что, естественно, должно маскировать изменения вероятности $T_1 \longrightarrow S_0$ -безызлучательного процесса.

В. Безызлучательные процессы в жестких средах

1. Наблюдаемые квантовые выходы и скорости. В жестких растворах при низких температурах диффузионными процессами тушения можно пренебречь и только небольшая доля скорости триплетного затухания объясняется фотохимическими реакциями. Тем неменее измерение абсолютных квантовых выходов, проведенное Гилмором, Гибсоном и Мак-Клюром ¹⁰⁸ для ряда ароматических молекул в ЭПА, показало, что флуоресценцией и фосфоресценцией редко можно объяснить больше половины затухания электронно-возбужденных молекул в среде. Оказывается, что с излучением конкурируют безызлучательные переходы в основное состояние и что триплетные состояния с их большим временем жизни должны быть особенно подвержены таким обычно быстрым процессам. Этот вывод согласуется с наблюдениями, что выход флуоресценции почти одинаков в парах, жидкости и твердой фазе, тогда как для фосфоресценции и выходы, и времена жизни сильно зависят от окружения. В большинстве обсуждений предполагается, что безызлучательные $S_1 \longrightarrow S_0$ -переходы пренебрежимо малы, хотя имеется мало данных, подтверждающих это предположение (табл. II). Вероятно, исключением является $S_1 \sim \to S_0$ -безызлучательный переход в азулене ^{146, 301}. Лим ²⁰⁸, основываясь на измерениях квантовых выходов и предполагаемом естественном времени жизни 26 сек, оценил верхний предел для скорости $S_1 \sim \to S_0$ -безызлучательного перехода в бензоле $\sim 0.3k_1$. Ермолаев 400 сравнил абсолютные квантовые выходы флуоресценции и фосфоресценции с квантовыми выходами сенсибилизованной фосфоресценции и показал, что тушение синглета (k_2) не является существенным путем дезактивации молекул в жесткой среде *). но ошибки эксперимента не дают возможности продемонстрировать полное отсутствие S₁ ~-> S₀-безызлучательного затухания. Подобно Ермолаеву Лим и Лапоза 209 не обнаружили заметного $\check{S}_1 \sim \longrightarrow S_0$ -безызлучательного процесса в дейтеронафталине и трифенилене.

^{*)} Этот вывод был подтвержден Ермолаевым и Свешниковой 407, показавшими отсутствие прямой безызлучательной деградации $S_4 \sim \rightarrow S$ -электронной энергии ароматических соединений в твердых растворах, использовав обнаруженное ими явление триплет-синглетного переноса 405, 406. (Прим. ред.).

Таблица II

	^q фосф	^q фл	т _{набл} , cen	τ _{ест} , cen
Бензофенон Ацетон Бензол Хлорбензол Нафталин Фенантрен Трифенилен	$ \begin{vmatrix} 0,84\\ 0,74^{a}\\ 0,04\\ 0,26\\ 0,206\\ 0,04\\ 0,10\\ 0,03^{a}\\ 0,135^{a}\\ 0,51\\ \end{vmatrix} $	$\begin{array}{c} 0,0\\ 0,00^{a}\\ 0,0\\ 0,26\\ 0,206\\ 0,0\\ 0,55\\ 0,29a\\ 0,12a\\ 0,04 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,006\\ 0,0047\\ 0,0006\\ 7,0\\ 0\\ 0\\ 0\\ 2,6\\ 2,3a\\ 3,3^{a}\\ 15,9 \end{array}$	0,008 0,0062 0,014 21,0 28 0,1 11,0 63 22 29,0
*) Данные 1 ра ^{108(а)} , Ермо.	`илмора. даева 400	. Гибсо (б), Ли	она и Мал има ²⁰⁸ .	к-Клю-

Абсолютные квантовые выходы флуоресценции и фосфоресценции, наблюдаемые и вычисленные (естественные) времена жизни *)

Используя времена жизни испускания и данные по квантовым выходам. Ермолаев ⁴⁰¹ вычислил константы безызлучательных переходов (k_5) и естественные времена жизни для триплетных состояний ряда ароматических молекул (табл. III). Излучательные и безызлучательные скорости

Таблица III

Излучательные и безызлучательные константы скоростей для триплет-синглетных переходов в жестких стеклообразных растворах (77°К). (Данные и расчеты Ермолаева 402; проценты дейтерирования соединений приведены в скобках)

Соединение	Есте- ствен- ное время жизни т ₀ , сек	$\begin{array}{c} k_4 = \frac{1}{\tau_0} \\ cent{-}1 \end{array}$	k5, cer-1	Соединение	Есте- ствен- ное время жизни то, сек	$k_4 = \frac{1}{\tau_0},$	k5, cer-1
Бензофенон Дифенил-h ₁₀ Дифенил-d ₁₀ (85%) Нафталин-h ₈ Нафталин-d ₈ (80%)*)	0,0062 27 27 6 3 63	160 0,037 0,037 0,016 0,016	$50 \\ 0,29 \\ 0,051 \\ 0,42 \\ 0,03$	α-Хлорнафталии α-Бромнафталин α-Йоднафталин Хинолин	4,0**) 0,14 0,01 13	0,25 7,0 100 0,077	$3.2 \\ 43 \\ 400 \\ 0,66$

*) Недавние исследования других авторов показали, что время жизни фос-форесценции нафталина- $d_8 - 22 \ cek^{38}, ^{182}$. Так как $k_T = k_4 + k_5$, эти дапные ие согласуются со значением $k_5 = 0,09$, данным Ермолаевым, поскольку в этом слу-чае фосфоресцентное время жизни должно быть порядка 9 cek (предполагаем, что содержание дейтерия в его образцах было меньше $80\%^{-1}$)). Есля принять значение k_4 , вычисленное Ермолаевым, то k_5 должно быть равным 0,03 cek^{-1} ; это значение и дано в таблице.

это значение и дано в таолице. **) Значения τ_0 , k_4 и k_5 получены на основании новых данных для $q_{\oplus oc\phi} =$ = 0,08 и $q_{\oplus \pi} = 0,015$ для α -хлорнафталина. (Прим. ред.) 1) Величина $k_5 = 0,09$ была приведена ⁴⁰² для имевшегося в нашем распоря-жении $C_{10}D_8$ (80% по D), $\tau_{\oplus oc\phi}$ которого равно 9,5 сек ⁴⁰¹. Для полностью дей-терированного $C_{10}D_8$ k_5 действительно будет 0,03. Следует заметить, что, насколь-ко нам известно, никто не изучал зависимость $\tau_{\oplus oc\phi}$ от процента дейтерирования нафталина, поэтому сомнения относительно цифры 80% по D нам кажутся необосно-ванными (Прик ред.) ванными. (Прим. ред.)

обычно меняются параллельно друг другу, но замечательно, что в каждом случае, исключая бензофенон, скорость безызлучательного затухания превосходит скорость излучения и разность между ними в дейтерированных производных меньше.

2. Влияние окружения и среды. Гоутерман¹¹⁷ и Робинсон с сотрудниками ²⁹⁶, ³⁰¹, ³⁰² указывали на очень важную роль окружения (растворисреды. Гоутерман¹¹⁷ и Робинсон теля) в безызлучательной деградации. Их теории обсуждены в предыдущем разделе обзора. Достаточно упомяцуть здесь, что Робинсон 296 полагает, что своего рода «тупнелирование» может обеспечить безызлучательную дезактивацию между нулевым колебательным уровнем триплетного состояния и высокими колебательными уровными основного состояния. Этот процесс зависит от существования очень малого, но конечного перекрытия колебательных собственных функций двух состояний. Существование высокоамилитулного колебательного набора, связанного с самой молекулой и системой молекула - окружение, благоприятствует такому перекрытию. Предсказано, что внутримолекулярные колебания, включающие атомы водорода, особенно активны в этом отношении, а колебания меньшей амплитуды более допода, особенно активна в этом отношения, и консонния менянски активнура вобле тяжелых атомов дейтерия, согласно этой гипотезе, в меньшей степени способствуют безызлучательному переходу. Хатчисон и Мэнгум¹⁴⁹ показали, что время жизим триплетного нафталина- d_8 , растворенного в дейтеродуроле, 16,9 сек, тогда как т обыч-ного нафталина равно 2,1 сек и в Н-, и в D-дуроле. Райт, Фрош и Робинсон ³⁷⁰ продемонстрировали влияние окружения на процессы деградации. Время жизни фос-форесценции бензола, измеренное ими в метане и аргоне при 4,2 °K, оказалось наиболыпим из всех полученных ранее значений — 16 сек. Дейтеробензол в тех же двух матрицах дал соответственно 22 и 26 сек. Таким образом, эти две среды снижают скорость безызлучательного затухания почти так же эффективно, как дейтерирование. Н-и D-бензолы имеют т фосфоресценции в матрицах Кги Хе соответственно 1 и 0,07 сек. Предполагается, что здесь сказывается влияние тяжелого атома.

Эти и другие эксперименты привели Робинсона к выводу ²⁹⁶, что фосфоресцентные времена жизни дейтеромолекул близки к их естественным временам жизни, во всяком случае, когда триплетное состояние расположено не слишком низко, т. е. в условнях возможного заметного влияния дейтерирования. Справедливость этого утверждения, однако, крайне сомнительна. Результаты Ермоласва ⁴⁰² (см. табл. III) показывают, что естественные времена жизни значительно превосходят фосфоресцентные времена жизни частично дейтерированных нафталина и дифенила. Показано, что безызлучательная триплетная дезактивация происходит в обоих рассматриваемых соединениях, которые, к сожалению, не были полностью дейтерированы. Нам кажется вероятным, что естественное триплетное время жизни бензола больше, чем 26 сек, тем более, что теоретические вычисления дают для него значение в несколько сотен секунд ¹²⁷, а Крэйг, Холлас и Кийг ⁵¹ оценили со значение по крайней мере в 700 сек, основываясь на невозможности обпаружить S - T-поглощение в обескислорожением бензоле. Дополнительные данные, иллюстрирующие влияние дейтерирования на фосфоресцентное время жизни приведены педавно Келлогом и Швенкером ¹⁸³, которые исследовали ряд соединений, растворенных в пластмассовых плерках (табл. IV).

Влияние вязкости среды на скорость безызлучательного $T \longrightarrow S$ -затухания до сих пор не совсем выяснено. Долгое время считалось, что жесткая среда является

Таблица IV

Вр	емена	затух	ания	фосф	bop	есце	нции	обычны	х
п	полно	стью	дейте	риров	ан	ных	угл	еводородо	в
		в	пласт	иках	(в	cer)	*)		

	298	°К	77° K			
Соединения	н	D	н	D		
Нафталин Дифенил Фенантрен Трифепилен Пирен Антрацен **) *) Данные Келло **) Мельюш и Ха	1,5 2,0 2,5 9,4 0,4 0,013 рдвик ²	12,5 5,8 11,7 12,2 2,5 — Пвенке) 38.	2,4 4,2 3,8 16 0,5 0,02 pa 183.	$22 \\ 10,3 \\ 16,4 \\ 23 \\ 3,2 \\ -$		

необходимым условием для наблюдения фосфоресценции. Было сделано предположение, что соударения и другие движения молекул, которые происходят в жидкостях, приводят к усилению процесса затухания. Недавние исследования, однако, показывают, что этот эффект в основном может быть приписан бимолекулярному (исевдомономолекулярному) тушению триплетного состояния примесями, особенно кислородом (см. часть IV, A). В ряде очень тщательных экспериментов удалось измерить скорости затухания в жидком растворе, которые сравнимы со значениями в жестких средах. Однако должно быть сделано одно очень важное ограничение: большинство измерений было проведено с антраценом или другими веществами, имеющими относительно короткие триплетные излучательные времена. Если бы эти исследования были распространены на молекулы, имеющие время жизни в 10³ раз больше, соответственно увеличилось бы влияние вязкости на затухание первого порядка и можно было бы дать более полный ответ на этот вопрос. 3. В лияние температуры на затухание триплетно триплетно си воправания с триплетно си вопросл

3. В лияние температуры на затухание триплетного состояния. Изучая фосфоресценцию, Льюис, Липкин и Магель²⁰⁷ пе обнаружили заметного влияния температуры (в области 20—296° К) на время жизни триплетного флуоресцеина в борных леденцах. Эти результаты не согласуются с небольшим уменьшением интенсивности и т фосфоресценции. которое наблюдают обычно по мере роста температуры. Так, Пятницкий 4²²⁻⁴²⁶, 4²⁸ изучал ароматические вещества (в основном производные бензола) в области 90—300° К и обнаружил. что энергия активации затухания обычно меньше, чем 500 см⁻¹. В этих и ряде других ранних работ скорости затухания резко изменяются в различных температурных интервалах, что вызывает сомнение в чистоте и однородности образцов.

Возросший в последнее время интерес к безызлучательным переходам привел к более тщательному изучению температурной зависимости затухания триплета; использование пластиков облегчило эту работу, позволив шире менять температурные интервалы. Мельюш и Хардвик ²³⁸ обнаружили, что изменение затухания триплета антрацена в полиметилметакрилате происходит с пренебрежимой (~21 см⁻¹) энергией Аррениуса в интервале от 80 до 300° К. Келлог и Швенкер ¹⁸³ (см. табл. IV), изучавшие Н- и D-углеводороды, показали, что изменение времени жизни в исследуемой области температур происходит неравномерно. Изменение времен жизни и происходит быстрее при более высоких температурах (однако ниже 300° К) и соответствует энергиям активации ~650 см⁻¹. Около 77° К энергия активации равна ~50 см⁻¹.

Хэдли, Раст и Келлер ¹²³ тщательно изучили затухание фосфоресценции нафталина и нафталина- d_8 в кристалле дурола. Они нашли энергии активации 3559 \pm 79 с.м⁻¹ и 3362 \pm 35 с.м⁻¹ соответственно для безызлучательных затуханий трицлетов двух соединений; при этом никаких изменений питенсивности флуоресценции в области температур 77—325° К и существования замедленной флуоресценции не было замечено. Авторы полагают, что эти энергии активации соответствуют двум квантам С — С-скелетных колебаний нафталина, вероятно, участвующим в $T_4 \longrightarrow S_0$ -безызлучательной деградации, но не могут увязать высокие ($\sim 10^{17}$ сск⁻¹) значения, полученные для констант безызлучательных скоростей с франк-кондоновскими множителями, входящими сюда. Олнесс и Шпонер ²⁵⁵ измерили фосфоресцентное т кристаллов нафталина при нескольких температурах в области 4,5—15° К. Обратная зависимость от температуры.

4. Скорость интеркомбинационной конверсии и длина волны возбуждения. Известно, что запрет по мультиплетности снижает вероятность электронных переходов, наблюдаемых в поглощении, приблизительно в 10^6 раз. Если интеркомбинационную конверсию рассматривать как запрещенную по спину внутреннюю конверсию, то для скорости интеркомбинационной конверсии в молекулах ароматических углеводородов ¹⁷¹ можно предсказать значение $k_3 =$ $= 10^{13} \times 10^{-6} =: 10^7 сек^{-1}$. Измерение интенсивности поглощения дает $\sim 10^8 сек^{-1}$ для константы скорости флуоресценции k_1 . В результате можно предсказать следующее отношение:

$$\chi = \frac{q_{\rm T}}{q_{\rm do,1}} = \frac{k_3}{k_1} \approx \frac{10^7}{10^8} = 0,1,$$

что по порядку величины соответствует экспериментально наблюдаемым значениям для многих ароматических молекул, в которых безызлучательные процессы не слишком быстры. Оказывается, что константа скорости интеркомбинационной конверсии k_3 определяется внутренними свойствами самой молекулы и в противоноложность константе безызлучательного затухания k_5 (см. следующий раздел) относительно мало зависит от состояния агрегации, температуры *) и т. д.

В той степени, в какой простая двумерная диаграмма потенциальной энергии имеет смысл в сложных молекулах, можно предположить, что $S_1 - T$ -«пересечение» произойдет в некоторой точке выше нулевых уровней соответствующих кривых. Каша и Пауэлл¹⁷⁷ указали, что точное сравнение энергии активации замедленной флуоресценции с разностью между нулевыми уровнями флуоресценции и фосфоресценции дает некоторые указания о локализации этой точки пересечения, но исследования, проведенные на красителях (спектры которых очень диффузны), не дали определенного ответа на этот вопрос ²⁰⁷. Однако совсем недавно Штокбюргер ³⁴⁸, изучая фосфоресценцию паров бензальдегида, обнаружил фактически тождественные значения этих двух величин. В действительности, введение понятия пересечения поверхностей потенциальной энергии не имеет особого смысла, так как быстрые безызлучательные переходы происходят (с учетом колебательного перекрытия и туннелирования) без пересечения в классическом смысле ³⁰¹.

Обычно полагают, что внутренняя конверсия осуществляется столь быстро, что интеркомбинационная конверсия всегда происходит с нижнего синглетного возбужденного уровня и поэтому выход фосфоресценции и k_3 не зависят от начального уровня возбуждения **), если только он не настолько высок, что происходит разрыв связи или ионизация.

В молекулах, где внутренняя копверсия осуществляется не так быстро, можно ожидать роста отношения интенсивностей фосфоресценции и флуоресценции при увеличении энергии возбуждения ³⁰¹. Фергюсон ⁹² установил, что выходы фосфоресценции F-, Cl- и Вг-нафталинов не меняются при возбуждении длинами волн, соответствующими первым двум электронным переходам этих молекул. О'Двайер, Эль-Байуми и Стриклер ²⁵², с другой стороны, сообщают о росте отношения фосфоресценции к флуоресценции хризена и гексагелицена при возбуждении их в более высоких синглетных полосах поглощения. Недавшие исследования Уэссела и Эль-Сайеда ³⁶⁴ показали, что для хризена эффект не воспроизводится. Оказалось, что явление было осложнено низкой растворимостью соединения (O'Двайер и Лапоза, частное сообщение). Эффект, полученный на гексагелицене, еще не проверен. Бауэр и Бачинский ¹⁶ обнаружили, что отношение выходов фосфоресценции и флуоресценции для флуоресцепна в борных леденцах растет с энергией возбуждающего света, а затем опять надает при более высоких уровнях возбуждения. Такое поведение может быть связано с фотохимической активностью среды или с влиянием примесей ***). Мокеева и Свешников ⁴¹⁷ измеряли времена жизни и интенсивности фосфоресценции нескольких красителей при двух температурах и прицили к выводу, что k_3 больше, если заселены более высокие колебательные уровни S_1 (термически), но их сообщение трудно для интериретации и возможно иное толкование их результатов.

Зелинский и Колобков ³⁹¹ пытались сопоставить энергию S₁-состояния и скорость интеркомбинационной конверсии в иекоторых замещенных фталимидов, максимумы флуоресценции которых сильно подвержены влиянию растворителя. Используя 37 различных растворителей, они представили отношение интеркомбинационной конверсии как функцию длин волн максимумов флуоресценции (меняющихся в области от 17 до 27 000 с.м⁻¹) и нашли, что точки для каждого фталимида группируются приблизительно около различных кривых, дающих зависимость предложенного ими тица.

^{*)} Как показано в работах Свешникова, Моксевой и Аристова ⁴¹⁷,³⁷⁹ для красителей и предполагается в работах Боуэна и Сахи ²⁸ и Клочкова ⁴¹¹ для ароматических углеводородов, вероятность интеркомбинационной конверсии k_3 растет с увеличением температуры. Бепнет и Мак-Картин ¹⁷а показали, что именно увеличение k_3 для ряда производных антрацена объясняет температурное тушение флуоресценции. (Прим. ред.)

^{**)} Впервые независимость отношения кваптовых выходов фосфоресценции к флуоресценции от длины волны возбуждающего света была доказана Свешниковым на примере катиона флуоресцеина в 1951 г. ⁴³⁶. Позднее для большого числа ароматических соединений это было показано в работе Гилмора, Гиббсона и Мак-Клюра ¹⁰⁸. (Прим. ред.) ***) Возмочие и то флуоресцеина в даботе Гилмора, Каказана Свешение в работе с составляти и примере катиона и показано в работе Силмора, Каказана и мак-Клюра ¹⁰⁸. (Прим. ред.)

^{***)} Возможно также, что флуоресцеин находился в растворе в нескольких ионных формах 409а. (Прим. ред.)

III. ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ НИЖНЕГО ТРИПЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ

А. Теория

1. Спин-орбитальный гамильтониан и *S* — *T*с м е ш и в а н и е. В приближении, которое пренебрегает спин-орбитальным взаимодействием, можно говорить о чисто синглетных и чисто триплетных состояниях. Синглетное состояние представлено антисимметричной волновой функцией, которая является произведением симметричной пространственной части и антисимметричной спиновой функции $(1/\sqrt{2})$ ($\alpha\beta - \beta\alpha$). Триплетные волновые функции антисимметричны и состоят из антисимметричных пространственных функций, умноженных на три симметричные спиновые функции $\alpha \alpha$, $\beta \beta$, $1/\sqrt{2}$ ($\alpha \beta + \beta \alpha$). Если синглетные и триплетные состояния имеют одну и ту же конфигурацию, то разница в знаке (плюс в синглетном, но минус в триплетном состоянии) линейной комбинации пространственных частей двух одноэлектронных функций приводит к тому, что значение энергии триплетного состояния ниже, чем энергия синглетного состояния (правило Хунда). Так как для большинства стабильных молекул синглетное состояние (все электроны спарены) является основным, самый нижний возбужденный уровень должен быть триплетным.

В действительности, синглетные и триплетные состояния никогда не бывают чистыми, даже в гелии. Спин-орбитальное взаимодействие, высокочувствительное к кулоновскому ядерному полю, смешивает два типа состояний. Физически эти взаимодействия можно рассмотреть следующим образом. В синглетном состоянии два электрона имеют противоположные спины, тогда как в триплетном состоянии они имеют параллельные спины. Можно превратить синглетное состояние в триплетное (или наоборот), применив силу, стремящуюся изменить направление спинового магнитного момента одного из электронов.

В атомной и молекулярной системе спиновый магнитный момент электрона µ и его угловой момент S связаны выражением

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{|\boldsymbol{e}|}{mc} \mathbf{S}. \tag{11}$$

Энергия взаимодействия между магнитным дипольным моментом µ электрона и магнитным полем, вызванным его орбитальным движением со скоростью v в электрическом поле ядер E, дается классической формулой

$$\mathcal{H}_{1} = -\mu [\mathbf{E}\mathbf{v}]. \tag{12}$$

С учетом релятивистского эффекта и уравнения (11) главная часть спин-орбитального гамильтониана будет выглядеть так:

$$\mathscr{H}_{1} = \frac{e}{2mc^{2}} \left[\mathbf{E} \mathbf{v} \right] \mathbf{S} = \frac{|e|}{2m^{2}c^{2}} \left[\mathbf{E} \mathbf{P} \right] \mathbf{S} = \frac{1}{2m^{2}c^{2}} \operatorname{grad} V \cdot \mathbf{P}, \tag{13}$$

где V—потенциальная энергия электрона.

Для атомного кулоновского поля $V = -Ze^2/r$, и уравнение (13) преобразуется в

$$\mathcal{F}\!\ell_{1} = \frac{Ze^{2}}{2m^{2}c^{2}} \frac{1}{r^{3}} [\mathbf{rP}] \mathbf{S} = \frac{Ze^{2}}{2m^{2}c^{2}} \frac{1}{r^{3}} \mathbf{LS}.$$
 (14)

В общем случае центрального поля для многих электронов при $V = V(\mathbf{r})$

$$\mathscr{H}_{1} = \frac{1}{2m^{2}c^{2}} \sum_{i} \frac{1}{r_{i}} \frac{\partial V(r_{i})}{\partial r_{i}} \mathbf{L}_{i} \mathbf{S}_{i} = \sum_{i} \zeta(r_{i}) \mathbf{L}_{i} \mathbf{S}_{i}, \qquad (15)$$

где суммирование учитывает все электроны, а взаимодействиями спинов с разных орбит (т. е. взаимодействием между спином одного электрона и спином другого электрона) пренебрегается.

Приведенное выше выражение не содержит всех членов полного спин-орбитального гамильтониана \mathcal{H}_{S0} . В отсутствие внешнего поля полная форма последнего дается уравнением ¹⁸⁹

$$\mathscr{H}_{S0} = \alpha^2 \left[\sum_{\mu} \sum_{i} \frac{Z_{\mu}}{r_{i\mu}^3} \mathbf{L}_i \mathbf{S}_i - \sum_{i,j} \frac{[\mathbf{P}_i \mathbf{r}_{ij}]}{r_{ij}^3} \mathbf{S}_i + 2 \sum_{i,j} \frac{[\mathbf{P}_j \mathbf{r}_{ij}]}{r_{ij}^3} \mathbf{S}_i \right], \quad (16)$$

где α — константа тонкой структуры ($\alpha = 1/137$, если L, S, Z и r — в атомных единицах), **Р** — оператор импульса, Z_{μ} — эффективный ядерный заряд μ -го ядра.

Первый член в скобке был введен ранее в (13). Он учитывает связь между спиновым и орбитальным моментами электрона через взаимодействие с полем притяжения ядра Z_{μ} . Второй член дает связь спиновых и орбитальных движений одного электрона *i* с полем отталкивания другого электрона *j*. Третий член дает электростатическое взаимодействие спинового углового момента электрона *i* с орбитальным угловым моментом другого электрона *j*. Последний член представляет собой взаимодействие спина с другой орбитой и обычно очень мал. Показано ¹¹², что второй член сравним с первым в He, где Z_{μ} мало́ и два электрона относительно близки друг к другу. По мере того как Z и главное квантовое число возбужденных электронов растут, увеличивается и относительная роль первого члена.

Ожидаемые значения энергии спин-орбитального взаимодействия могут, в принципе, быть вычислены, если мы знаем гамильтониан и приближенные волновые функции. Если использовать первый член \mathcal{H}_{S0} , то $\langle {}^{1}\psi | \mathcal{H}_{S0} | {}^{3}\psi \rangle = \langle {}^{1}(\psi\gamma) | \mathcal{H}_{S0} | {}^{3}(\psi\gamma) \rangle =$

$$= \alpha^{2} \sum_{\mu} \sum_{i} \left\langle \frac{Z_{\mu}}{r^{3}} \psi | L_{i} |^{3} \psi \right\rangle \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha) | \mathbf{S} | \begin{pmatrix} \alpha\alpha \\ \beta\beta \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha) \end{pmatrix} \right\rangle,$$
(17)

где ψ и γ — соответственно пространственная и спиновая функции нулевого порядка. Можно провести суммирование по спиновым координатам, и обычно оказывается, что одна из компонент *S* дает конечное значение. Чтобы не исчезла пространственная часть, прямое произведение неприводимых представлений ¹ ψ и ³ ψ должно содержать неприводимое представление, к которым принадлежат одна или более компонент *L*: L_x , L_y и L_z . Последние преобразуются как операторы вращения R_x , R_y и R_z соответственно в точечной группе симметрии молекулы. Это и есть основные правила отбора для спин-орбитальной связи ^{223, 361}. Чтобы получить величину взаимодействия, следует провести действительное суммирование пространственных частей уравнения (17). Для многоатомных молекул эти вычисления были проделаны только в нескольких случаях.

2. S - T-смешивание и фосфоресценция. Из-за спин-орбитального взаимодействия синглетные состояния многоатомных молекул имеют некоторую примесь триплетного характера, а нижнее триплетное состояние имеет несколько синглетный характер. Согласно теории возмущения первого порядка полная волновая функция $^{3}\psi_{4}$ (волновая функция нулевого порядка, возмущенная спин-орбитальным взаимодействием) записывается так:

$${}^{3}\psi_{i} = {}^{3}\psi_{i}^{0} + \sum_{k} \delta_{lk} \psi_{k}^{0}, \qquad (18)$$

где суммирование проводится по синглетной системе и δ_{1k} — коэффициент смешивания между ${}^{3}\psi^{0}$ и ${}^{1}\psi^{0}_{k}$. Согласно теории возмущения δ_{1k} дается формулой

$$\delta_{1k} = \frac{\langle {}^{3}\psi_{1}^{0} \mid \mathscr{H}_{S0} \mid {}^{1}\psi_{k}^{0} \rangle}{{}^{3}E_{1} - {}^{1}E_{k}} \,. \tag{19}$$

Волновая функция основного состояния

$${}^{1}\psi_{0} = {}^{1}\psi_{0}^{0} + \sum_{j} \delta_{0j} {}^{3}\psi_{j}^{0}, \qquad (20)$$

где суммирование проводится по всем состояниям трицлетной системы. Вероятность излучательного перехода между ³ψ₁ и основным состоянием пропорциональна квадрату интеграла момента перехода М_{T1.S0}:

$$\mathbf{M}_{T_1, S_0} = \langle^3 \psi_1 \Big| \sum_i er_i \Big| {}^1 \psi_0 \rangle = \sum_k \delta_{1k} \mathbf{M}_{S_k, S_0} + \sum_j \delta_{0j} \mathbf{M}_{T_j, T_1}, \tag{21}$$

где суммирование проводится по всем электронам *i*. Члены типа $M_{T_1^0, S_0^0}$ и $M_{T_j^0, S_i^0}$ исчезают из-за спиновой ортогональности (спиновые правила отбора).

Уравнение (21) приводит к следующему важному выводу: фосфоресценция — излучение с энергией, равной разности энергий между основным состоянием и нижним триплетным, но с поляризационными характеристиками, тождественными с характеристиками возмущающих переходов $S_{h} \longleftrightarrow S_{0}$ и $T_{i} \longleftrightarrow T_{1}$.

3. В и б р о н н ы е в о з м у щ е н и я. В предыдущем разделе использован чисто электронный гамильтониан возмущения, а ядерные координаты строго фиксированы в пространстве. В некоторых случаях такое возмущение исчезает из-за молекулярной или локальной симметрии. Если же неполносимметричные колебания слегка искажают молекулу, точного уничтожения членов не происходит и вибронные члены могут вызвать триплет-синглетное смешивание.

Вибронное взаимодействие проявляется как возмущение первого либо второго порядка. Полный гамильтониан может быть записан в виде

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_0 + \mathscr{H}_{S0},\tag{22}$$

где \mathcal{H}_0 содержит обычные операторы кинетической и потенциальной энергии электронов, а также операторы чисто спиновой энергии. \mathcal{H}_0 и \mathcal{H}_{S0} содержат ядерные координаты как параметры. Гамильтониан в уравнении (22) может быть разложен в ряд Тейлора по нормальным координатам основного электронного состояния для поглощения $S_0 \to T_1$ или излучающего *T*-состояния для испускания $T_1 \to S_0$. В первом порядке относительно смещения ядер получаются следующие члены ³:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{0} + \sum_{a} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial Q_{a}} \right)_{0} Q_{a} = \mathcal{H}^{0}_{0} + \mathcal{H}^{0}_{S0} + \sum_{a} \left(\frac{\partial \mathcal{H}_{0}}{\partial Q_{a}} \right)_{0} Q_{a} + \sum_{a} \left(\frac{\partial \mathcal{H}_{S0}}{\partial Q_{a}} \right)_{0} Q_{a} =$$
$$= \mathcal{H}_{0} + \mathcal{H}_{1} + \mathcal{H}_{2} + \mathcal{H}_{3}, \quad (23)$$

где значок 0 сверху относится к равновесному положению ядер (для которого вычисляются частные производные), Q_a относится к 3N - 6 нормальным координатам соответствующего электронного состояния.

Второй (\mathcal{H}_1), третий (\mathcal{H}_2) и четвертый (\mathcal{H}_3) члены могут смешивать синглетные и триплетные состояния. \mathcal{H}_1 и \mathcal{H}_3 смешивают два типа состояний возмущением первого порядка, но \mathcal{H}_2 требует возмущения второго порядка (спин-орбитальное — \mathcal{H}_1 , электронно-колебательное — \mathcal{H}_2). Уравнение (23) приводит к следующим правилам отбора:

 Вследствие характера разложения, указанного выше, симметрия возмущающих колебаний должна соответствовать определенным представлениям точечной группы симметрии, к которой принадлежит первоначальное состояние молекулы. В излучении вибронные правила отбора определяются геометрией молекулы в триплетном состоянии, в то время как в поглощении — геометрией основного состояния.
 Как *H*₂, так и *H*₃ представляют энергию, инвариантную относи-

2. Как \mathcal{H}_2 , так и \mathcal{H}_3 представляют энергию, инвариантную относительно операций симметрии, т. е. полносимметричны по отношению ко всем операциям. Поэтому $(\partial \mathcal{H}_0/\partial Q_a)_0$ в \mathcal{H}_2 и $(\partial \mathcal{H}_{S0}/\partial Q_a)_0$ в \mathcal{H}_3 должны иметь свойства симметрии в электронных координатах, идентичные с таковыми Q_a (возмущающие колебания) в ядерных координатах. Прямое произведение неприводимых представлений двух состояний, которые смешиваются через \mathcal{H}_2 или \mathcal{H}_3 , должно быть идентично с неприводимым представлением возмущающего колебания Q_a или содержать его.

Относительные величины этих возмущений для молекул, содержащих H. Сили N, равны $\mathcal{H}_1 \sim 1$. $\mathcal{H}_2 \sim 500$ и $\mathcal{H}_3 \sim 0.01 \ cm^{-1}$. В спин-орбитальное возмущение \mathcal{H}_2 входит во втором порядке и поэтому становится менее важным возмущением, чем \mathcal{H}_1 (если \mathcal{H}_1 не исчезает). Ожидается, что для молекул с тяжелыми атомами роль как \mathcal{H}_1 , так и \mathcal{H}_3 увеличивается (\mathcal{H}_2 увеличивается во втором порядке).

4. Теоретический анализ мехапизма фосфоресценции. Со времен последнего обзора¹⁷⁶ по фосфоресценции наиболее существенной проблемой являлось тщательное исследование механизма, ответственного за излучательные свойства нижнего триплетного состояния ароматических молекул. Благодаря применению теоретических и спектроскопических методов было достигнуто понимание большинства аспектов процесса испускания.

Мак-Клюр 222 предложил объяснять наблюдаемое время затухания ароматических углеводородов, исходя из предположения, что энергия спин-орбитального взаимодействия равна сумме энергий спин-орбитальных взаимодействий в атомах. Эта простая картина дает для ароматических углеводородов значения времен жизни гораздо меньшие наблюдаемых. В последующих работах Мак-Клюр ²²⁵ дал более точный метод описания спин-орбитального взаимодействия в бензоле. Было показано, что большое время жизни фосфоресценции, характерное для ароматических соединений, обусловлено взаимным уничтожением вкладов одноцентровых и двухцентровых членов, являющимся результатом спин-орбитального взаимодействия между $S_{(\pi, \pi^*)}$ и $T_{(\pi, \pi^*)}$ состояниями, что возможно в плоских молекулах. Хамека и Остерсхофф вычислили энергию спин-орбитального взаимодействия между (π , π^*)-состояниями для бензо-ла ¹²⁷. Предположение, что ³ B_{1u} является излучающим триплетным состоянием, сме-щанным с ¹ E_{1u} -состоянием, дает хорошее согласие с опытом. Предсказано время жизни 190 сек. Ранее было найдено, что смешивание нижнего триплетного уровня с состоянием типа (σ , π^*) ведет к предсказанному излучательному времени жизни в несколько сотен секунд ²⁴¹. Наблюдаемое излучательное время жизни, измеренное разными способами, дает разные значения. Даже одним и тем же методом разные авторы получают разные результаты. Для нафталина из измерения квантовых выходов получены значения 14 и 63 сек соответственно Мак-Клюром ¹⁰⁸ и Ермолаевым ⁴⁰⁰. Значение 17 сек предложено Робинсоном ²⁹⁶ из предположения, что скорость безызлучательных процессов в перлейтеросоединениях мала по сравнению с излучательными. Предиолагается, что в этом случае время жизни 17 сек, наблюдаемое для фосфоресценции C₁₀D₈, равно излучательному времени жизни. Согласно этому предположению излучательное т для бепзола должно быть 26 сек, но абсорбционные опыты Крейга и сотрудников 51 с полностью обезгаженным жидким бензолом дают время жизни больше 700 сек. Этот результат, согласующийся с теоретически предсказанным, указывает, что наблюдае-мое время жизни, вероятно, не совпадает с излучательным. Недавнее измерение квантового выхода фосфоресценции дейтеронафталина дает значение 0,3 *) 400, 182. Абсорбционные опыты требуют, чтобы выход по країней мере на порядок величины был меньше, чем 0,3. Если верны измерения и квантового выхода, и поглощения, то расхождение между результатами, полученными из испускания и из поглощения, и между теоретическими предсказаниями и опытами по испусканию можно объяснить, предполагая, что $T_1 \leftarrow \to S_0$ -переход в жесткой среде в 10 раз более разрешен, чем в жидком

^{*)} В цитируемой работе Ермолаева 400 $q_{\rm фосф}~(\rm C_{10}D_8~80\%$ по D) \simeq 0,07, а не 0,3. (Прим. ред.)

растворе, т. е. жесткая среда (не температура) усиливает $T_1 \longleftrightarrow S_0$ -излучательным переход. Этот результат, конечно, неожидан, и поэтому важный вопрос о естественном (излучательном) времени жизни испускания фосфоресценции ароматикой следует считать перешенным.

Теоретические предсказания хоролю согласуются с наблюдаемыми временами жизни для $(n, \pi^*), S \longleftrightarrow T$ -излучательных переходов. Сидман показал ³²⁴, что в формальдегиде спин-орбитальное смешивание между ${}^{3}A_{2}(n, \pi^*)$ - и ${}^{1}A_{4}(\pi, \pi^*)$ -состояниями приводит к триплетному времени жизни, сходному с наблюдаемым в фосфоресценции. Вычисления Клементи и Каши ⁴⁶ и Сидмана ³²⁵ одинаково точно предсказали излучательное время жизни фосфоресценции пиразина. Излучательное время жизни ³(π, π^*)-состояний по крайней мере в 100 раз больше, чем ${}^{3}(n, \pi^*)$ -состояний, по причинам, обсужденным в разделе II.

Б. Экспериментальные исследования

1. Экспериментальное наблюдение фосфоресценции. Фосфоресценция — наиболее обычное проявление триплетного состояния. На эту тему существует большое количество работ.

Однако работа Льюиса и Каши ²⁰⁴, где получены данные о 89 соединениях, по-прежнему остается наиболее обширным экспериментальным исследованием фосфоресцирующих соединений. Кляр и Цандер ⁴⁴ представили спектры фосфоресценции ряда ароматических углеводородов, а измерение времени жизни большого количества соединений было проведено Дикуном, Петровым и Свешниковым ³⁸⁹ и Мак-Клюром ²²².

Большое внимание к изучению фосфоресценции ароматических углеводородов связано с их относительно болыцим наблюдаемым временем жизни (0,1-10 сек) и наличием теоретических и экспериментальных сведений об их структуре и свойствах. Большинство ароматических соединений фосфоресцируют, а некоторые из наиболее симметричных имеют очень долгое время жизни. Однако по мере уменьшения энергетического расстояния между нижним триплетным и основным состояниями процессы безызлучательного затухания становятся более вероятными 301, 302 и фосфоресценция ослабевает. Так, фосфоресценция не наблюдается в тетрацене (в котором положение триплета было определено у $10\,250\,\,cm^{-1}$ (123)), в пентацене или азулене 301. В некоторых соединениях отсутствие заметной фосфоресценции обусловлено не совсем еще понятным влиянием строения. Примерами могут служить этилен, транс(но не цис)-стильбен, перилен и пиридин. Влияние заместителей (исключая тяжелые атомы) на время жизни и интенсивность фосфоресценции обычно незначительно 389, 426, хотя некоторые заместители (NO2, например) определенно имеют тенденцию подавлять фосфоресценцию.

Для того чтобы наблюдать фосфоресценцию, необходимо иметь возможность заселять триплетное состояние со скоростью большей, чем скорости всех безызлучательных процессов триплетной релаксации. Кроме того, суммарная скорость безызлучательного затухания не должна значительно превышать скорость излучения фосфоресценции. Нижний предел скорости безызлучательного затухания определяется природой индивидуальной молекулы, но хорошо известно, что на безызлучательные релаксационные процессы сильно влияют концентрация и окружение, и эти факторы следует подбирать так, чтобы выход фосфоресценции был максимальным.

Большая часть исследований фосфоресценции была проведена в переохлажденных жестких стеклообразных растворах. Наиболее популярной является смесь ЭПА, которая состоит из эфира, изопентана и абсолютно сухого спирта в отношении 5 : 5 : 2 по объему. Часто используют также смесь: эфир-этанол, метилциклогексан и глицерин. Перечисление 60 таких жестких стеклообразных растворителей дано Смитом, Смитом и Мак-Глинвом ³³⁷. ЭПА не всегда полностью инертен. Спектры гетероциклических соединений в этой среде меняются из-за образования водородной связи между этанолом и несвязанными электронами гетероатомов ³¹⁹, и существуют доказательства наличия фотореакции с углеводородами при высоких интенсивностях света ^{442,380}, ³⁸⁴. Аномалии могут возникать, если концентрация растворенного вещества слишком высока. Ферстер ⁹⁶ нашел, что время затухания фосфоресценции пафталина и фенантрена в ЭПА пемного уменьшается при увеличении концентрации от 0,005 до 0,1 *М*. В то же время появляется повая короткоживущая фосфоресценция, вероятно, излучаемая микрокристаллами. Присутствие микрокристаллов, о котором не подозревают, привело к ряду неправильных интериретации сиектров. Шмиллен и Чампа ³¹⁴ показали, что микроскопическая структура переохлажденных этанольных растворов (и их изменение с температурой) может сильно изменять интенсивность и время затухания спектров фосфоресцепции.

С «классических» времен, для изучения фосфоресценции в качестве матрицы использовались борная кислота и сахарные леденцы, но они не подходят для больиинства современных исследований и к их применению следует относиться скептически. Для приготовления этих образцов нужна высокая температура, и разложение активирующего вещества, сопровождающее нагревание, может стать серьезной проблемой или, во всяком случае, порождать искоторую неоднозначность. Эти среды имеют и другие недостатки: сахарные леденцы ²⁵⁸ очень чувствительны к влажности и подвержены загрязнению продуктами окисления, которые в основном возникают при приготовлении образца ²⁵⁷. Борные леденцы действуют как сильная кислота ³⁶, что может способствовать фотоионизации растворенных углеводородов ^{36, 160}, у многих из которых возбуждение состояние является сильно основным ⁶⁰. Льюнс, Липкин и Магель ²⁰⁷ обнаружили, что время жизни фосфоресценции зависит от метода приготовления борного фосфора. Кроме того, борная кислота обычно содержит следы примесей, поглощающих в ультрафиолете и, следовательно, конкурирующих в поглощении с растворенным веществом ²⁶⁴. Тем не менее, многие авторы продолжают использовать эту среду, даже с красителями, которые еще более чувствительны к разложению и фотореакциям, чем углеводороды. Остер и сотрудники ²⁵⁷ в качестве жестких сред для изучения фосфоресценции

Остер и сотрудники ²⁵⁷ в качестве жестких сред для изучения фосфоресценции применили пластики. Они вводили ароматические углеводороды в следующие полимеры: поликарбонаты, акрилаты, полистирол и целлюлозу. Поливинилацетат является удобной средой для водорастворимых красителей. Используя 1,2,5,6-дибензантрацен в качестве примера, Остер, Гиациптов и Кассен ²⁵⁶ показали, как различие в скоростях диффузии кислорода, локальных вязкостях и специфических взаимодействиях с различными полимерными матрицами может влиять на интенсивность, время жизни и форму спектра фосфоресценции. Чарнецкий и Крышевский ⁵⁵ наблюдали диффузию O_2 и H₂ (который вытесняет O_2) в активированных нафталином полимерных пленках по резкой границе фосфоресценции между потушенной и непотушенной областями. Иластик как среда недавно был использован при изучении затухания фосфоресценции углеводородов ¹⁸³, ²³⁸, поляризации фосфоресценции ⁷⁴, ⁷⁸, выхода испускация ¹⁸² и межмолекулярного переноса энергии ¹⁷, ¹⁸, ¹⁸¹. Песомненно, пластики будут все шире применяться в будущем, особенно при изучении температурной зависимости. Важио помнить, однако, что микроскопическая структура этих материалов сложна и подвержена неоднородным изменениям с температурно. Присутствие люминесцирующих загрязвений и непрореатировавших мономеров ¹⁵ в полимерных материалах, так же как и поглощение в ультрафиолете самих пластиков, будет, вероятно, служить серьезным препятствием при изучении люминесценции.

В использовании замороженных алифатических углеводородов как среды для изучения поглощения и испускания пионером является Шпольский ⁴⁵⁴ (см. обзор Шпольского ⁴⁵²). Снегообразные поликристаллические растворы дают резкие квазилинейчатые спектры, т. е. обычно широкие молекулярные электронно-колебательные полосы сужаются до нескольких обратных сантиметров, позволяя изучать спектры болыпих молекул при высоком разрешении в конденсированной фазе. Резкость спектров сильно зависит от относительных размеров растворенных молекул и размеров кристаллической решетки растворителя ⁴⁵¹. Обычно каждая полоса спектра расщепляется в «мультиплет» с расстоянием между компонентами <100 см⁻¹, каждая из которых соответствует излучению ряда молекул, расположенных в различном локальном окружении ⁴⁵⁶. Происхождение предельно узких «бесфононных» спектров приписывается механизму, сходному с тем, который ответствен за эффект Мёссбауэра ⁴²⁹.

Метод Шпольского широко используется в СССР ⁴⁵² и в Японии (Канда и сотрудники ¹⁶⁴). Замороженные растворы в ССІ₄ и диоксанеизучались Кандой и Шимадой, которые показали, что бензол, очевидно, деформируется в этих средах до более низкой симметрии ¹⁶⁴. Фосфоресценция смешанных и «чистых» монокристаллов обсуждается в четвертом разделе этого обзора.

Трудно переоценить значение чрезвычайной чистоты веществ при изучении фосфоресценции. Чистота коммерческих углеводородов весьма относительна. В ряде случаев очистить их трудно, особенно от изомеров, имеющих сходные спектры излучения. Зонная очистка может уменьшить, но часто не может полностью удалить примесь (например, антрацен от фенантрена, *n*-терфенила или флуорена), и, кроме того, из-за термического разложения создаются новые примеси, и существует сомнение, что истинные спектры испускания ряда углеводородов вообще не наблюдались (например, хризена). Для окончательного решения вопроса необходимо использовать синтетические соединения. Недостаточное знание о присутствии или влиянии примеси привело к ряду сомнительных выводов. Неэксполенциальность затухания фосфоресценции фенантрена и других соединений ³⁸², ⁴⁴⁷, ⁴³² привела к появлению и шпрокому распространению теории, что эти вещества обладают несколькими метастабильными уровнями ⁴¹⁶, ⁴²⁰, которые излучают с различными скоростями и различными длинами волн. Тепляков ⁴³⁸ показал, что 30—35 прохождении при зонной очистке достаточно, чтобы удалить этот эффект в спектре раствора фенантрена. Аналогичное неэкспоненциальное затухание фосфоресценции акрифавина, наблюдавшееся Като и Коизуми ¹⁷⁰, было приписано неоднородностям в жесткой среде ³⁰⁴.

Бенц и Вольф ¹⁹ показали, до какой степени флуоресценция примеси антрацена преобладает над флуоресценцией кристаллического фенантрена в веществах, тщательно очищенных зонной плавкой. Поскольку перенос триплетной энергии вообще даже более эффективен, чем синглетной, при изучении фосфоресценции кристаллов очистка должна быть особенно тщательной; в этой связи представляют интерес сообщения Штернлихта, Нимана и Робинсона ³⁴⁴ и Олнесс и Шпонер ²⁵⁵ о фосфоресценции «чистых» кристаллов углеводородов.

2. И злучательные свойства гетероциклических соединений. а) *N*-гетероциклические молекулы. Введение гетероатома в кольцо ароматической молекулы приводит к появлению дополнительных спектроскопических свойств молекулы, так как появляется возможность возбуждения несвязанных электронов из *sp*²-орбитали гетероатома в л-систему ¹⁷¹. Спектроскопия таких молекул, главным образом азинов, обсуждается Кашой ^{171, 174, 175}, Гудманом ¹¹¹, Сидманом ³²⁴ и Меррелом ²⁴⁶.

 \hat{C} точки зрения триплетного состояния существуют два важных фактора, которые следует рассмотреть в гетеромолекулах. Во-первых, триплетное состояние может иметь (n, π^*) - или (π, π^*) -характер и молекулы можно классифицировать по относительному положению двух триплетных уровней. Влияние этих двух различных типов состояний на скорость безызлучательных процессов обсуждено ранее. (n, π^*) -триплетное состояние имеет более сильную излучательную способность, чем (π, π^*) триплетное состояние. Время жизни $\pi^* \rightarrow n$, $T_1 \rightarrow S_0$ -испускания $\sim 10^{-2}$ сек, тогда как $\tau \pi^* \rightarrow \pi$ -испускания больше 10 сек. Эта разница обусловлена следующим: 1) спин-орбитальное возмущение (n, π^*) -триплетного уровня включает (π, π^*) -переходы, которые обладают большой вероятностью излучения и дают неисчезающий одноцентровый спин-орбитальный член на азоте ^{46, 325}; 2) спин-орбитальное возмущение (π, π^*) -уровня включает (n, π^*) - и (σ, π^*) -уровни, ни один из которых не обладает большой вероятностью излучательных переходов.

За исключением пиридина, все моноциклические азины имеют нижний триплетный уровень (n, π^*) . Из них наиболее изученным является пиразин (1,4-диазин).

Гудман и Каша ¹¹⁴ приписали его фосфоресценцию переходу ${}^{3}B_{3u}$ $(n, \pi^{*}) \rightarrow {}^{1}A_{g}$; квантовый выход очень высок и время жизни $0,02~ce\kappa$. Шимада 319 снова исследовал его спектр фосфоресценции, используя различные среды при 90° К; его колебательный анализ слегка отличается от апализа Гудмана и Каши. Наиболее разрешенный спектр был получен в матрицах циклогексана CCl₄, диоксана и бензола; в последнем пиразин (обычно D_{2h}), очевидно, слегка деформируется до C_{2v} -конфигурации. Кроме того, Шимада установил (n, π^{*}) -характер фосфоресценции, продемонстрировав ее исчезновение в кислой среде, так же как и ее частичное исчезновение в монопротонирован-

ной форме, в которой фосфоресценция имеет красный сдвиг на 370 см⁻¹. Эти результаты не были воспроизведены Кришной и Гудманом ¹⁹¹.

Эль-Сайед и Робинсон ⁸⁵ отметили, что два гетероатома в диазинах должны дать начало двум $n \to \pi^*$ -переходам, одному разрешенному, другому запрещенному. Несмотря на формальное вырождение, внутримолекулярные электронные взаимодействия могут вызвать расщепление на два состояния. Грубые расчеты дают верхний предел расщенления 24 с.м.¹. Эти авторы показали также, что $S \to T$ -поглощение и фосфоресценция происходят с участием одного и того же электронного состояния (³B_{3и}). Такое состояние должно быть поэтому ниже, чем его почти вырожденный партнер, которому принисывается симметрия ³B_{2g}. Это находится в согласии с вычислениями ⁸⁵, которые ставят B_{3u} - и B_{2g} -состояния в обратном порядке по сравнению с наценным в синглетной последовательности.

Фосфоресценция пиримидина (1,3-диазабензола) была изучена Кришной и Гудманом ¹⁹¹ и Шимадой ³²⁰, которые на основе колебательного анализа и влияния растворителя отнесли испускающий триплет к ³B₂ (n, π^*). Пиридазин (1,2-диазабензол) не излучает даже в матрице инертного газа при 4° К ⁷³. Из теоретических соображений ¹¹³, ²³⁷ нижнее ¹(n, π^*)-состояние было помещено ниже самого нижнего (π, π^*) в пиридазане, но выше его в пиразине и пиримидине. Эль-Сайед ⁷³ преднолагает, что отсутствие фосфоресценции в пиридазине может отражать гораздо более низкие вероятности, ожидаемые для ¹(n, π^*) \rightarrow ³(n, π^*)-интеркомбинационной конверсии, по сравнению с вероятностью ¹(n, π^*) \rightarrow ³(π, π^*)-прецесса, который может иметь место в пиразине и пиримидине. Так как флуоресценция не наблюдается, иредполагается, что могут быть существенны безызлучательные процесска с синглетного возбужденного состояния пиридазина. Имеются с пектроскопические результаты, указывающие на то, что такой процесс осуществляется в синглетном состояния хинолина ⁷³, ¹³⁶. Безусловно, можно ожидать успления для сильно полярных молекул типа ицридазина и пиридина из-за колебательного перекрытия ⁷⁴ и также из-за сильной связи с окружением. Этим можно объяснить отсутствие излучения у пиридина.

Все изученные полициклические азины имеют (π , π^*)-нижнее триилетное состоянис. Мюллер и Дёрр ²⁴⁴ показали, что возбуждение в ¹(n, π^*)-полосах селен-азанафталинов (хинолин и др.) дают фосфоресценцию, очень похожую на излучение самого нафталина, а изучение поляризации (обсуждаемое в другом месте) подтверждает такую интепретацию триплета в этих и многих других полициклических азинах ⁶⁵, ⁸², ¹²². Эль-Сайед и Капа ⁷² и Ермолаев и Свиташев ³⁹⁶ напли, что хинолин в гидроксильных стеклах показывает как флуоресценцию, так и фосфоресценцию, но в углеводородных стеклах обнаруживает только фосфоресценцию. Эта разница в излучении обусловлена тем, что в первом стекле нижнее возбужденное синглетное состояние относится к (π , π^*)-типу, в то время как во втором к (n, π^*)-типу. Хекман ¹²⁹ нашел, что фосфоресценция карбазола, дибензофурана и дибензотиофена очень похожа на таковую для флуорена и имеет, таким образом, (π , π^*)-характер.

ман ¹²⁹ нашел, что фосфоресценция кароазола, диоензофурана и диоензотнофена очень похожа на таковую для флуорена и имеет, таким образом, (л, л*)-характер. б) Другие молекулы, содержащие гетероатомы. Соединения, содержащие карбонильную, нитро-, диазо-, тио- и подобные группы, обычно имеют (л, л*)-испускающее состояние ¹⁷⁴, ²⁴⁶. Ацетон и другие алифатические кетоны имеют время жизни фосфоресценции около 0,001 сек ²²². Формальдегид, вероятно, изучен лучше других кетонов ³⁴, ⁴⁷, ²⁹⁵ (см. обзор Робинсона и Ди-Джорджио ³⁰⁰). Как и в других кетонах, триплетное состояние отнесено к типу ³U (переход в основное состояние запрещен по симметрии) в обозначениях Платта ²⁷⁴.

По коамы обобли симия и ингича и обобласти 5200 Å. Начало испускания соответствует полосе ${}^{1}A_{u}$ системы, и это мешало его отождествлению и отнесению, пока Бранд ³⁰ не изучил D₂-глиоксаль, в котором 0—0-полоса смещена в красную сторону на 155 см⁻¹. Очень подробно ²⁵³ изучался диацетия (2,3-бутанодион). Он представляет большой интерес для фотохимии, так как поглощение им света с длиной волны меньше 4000 Å может вести к фоторазложению. Диацетил необычен и тем, что его желто-зеленая фосфоресценция наблюдается в пара́х, жизкой фазе и твердых растворах. В пара́х начало перехода ${}^{3}A_{u} \leftarrow \rightarrow {}^{1}A_{g}$ лежит у 19 197 см⁻¹, но Сидман и Мак-Клюр³²² сообщают о разрыве $\sim 500 \text{ см}^{-1}$ между началом S - T-поглощения и фосфоресценцией у кристаллов и жестких стеклообразных растворов при 20° K. Два начала относятся к двум триплетным состояниям ${}^{3}A_{u}$ (20 421 см⁻¹) и ${}^{3}B_{g}$ (20 355 см⁻¹), определенные соответственно но спектрам поглощения и излучения. У 20 355 см⁻¹ иногда начинается также другое зеленое излучение (очень слабое); оно не объяснено, но, возможно, илучировано кристаллическим полем. Никакого расцепления (n, π^*)-уровпей дикстонов не наблюдалось. Глиоксаль и диацетил оба имеют траис-конфигурации, в которых необходимое для расцепления взаимодействие маловероятно, в то время как *цис*-дикстоны не 246 .

Бензальдегид, ацетофенон и бензофенон недавно изучены и в поглощении, и в испускании Кандой, Каседой и Мацумурой ¹⁶². Как отмечалось ранее ¹⁶⁹, ²²¹, спектры фосфоресценции всех трех молекул весьма сходны и должны поэтому возникать в карбонильной группе. Ермолаев ³⁹⁴ определил времена жизни и спектры ряда ароматических карбонильных соединений.

Интересен вопрос о природе фосфоресценции бензофенона. Фергюсон и Тинсон ⁹⁴ обнаружили долгоживущее зеленое испускание при высоких концентрациях (~0,01 *M*) в петролейном эфире, которое частично накладывается на голубую фосфоресценцию, наблюдаемую при низких концентрациях. Терении и Ермолаев ⁴⁴³ приписали зеленое свечение микрокристаллам бензофенона. В этаноле, который является лучшим растворителем для бензофенона, они обнаружили только голубое излучение. Испускание кристаллического бензофенона было изучено Пестеем и Барбаро ²⁶⁹ и Мак-Клюром и Хэнстом ²²⁸. Последним авторам удалось получить спектр Пестея для образцов, которые хранились несколько недель после очистки, и они предположили, что за различия в спектрах ответственны фазовые переходы между различными четырьмя полиморфными формами кристалла. Это же может служить причиной появления очень широкополосного зеленого испускания, которое обычно наблюдается в некоторых образцах бензофенона, даже после тщательной очистки. Голубая фосфоресценция начинается у 24 185 см⁻¹ 162 или 24 300 см⁻¹ 228, в ЭПА и у 23 800 см⁻¹ 228 в кристалле. Штокбюргер ³⁴⁸ показал, что вторая полоса излучения (25 179 см⁻¹) паров бензальдегида соответствует нулевому триплетному уровню, а первая (слабая) полоса у 26 916 см⁻¹ 316 соответствует началу (*n*, л*)-поглощения. Малое синглет-триплетное расщепление (1736 см⁻¹) обусловливает наличие замедленной флуоресценции.

Фосфоресценция бензохинона была изучена в кристаллическом состоянии при 20° К 323 и в пара́х ⁵. Канда, Каседа и Мацумура 162 предложили различную интерпретацию нескольких низкочастотных полос и поместили ^{3}U -уровень в пара́х у 18 682 см⁻¹, что прекрасно согласуется с результатами экспериментов по магнитному вращению 69 . Излучающее триплетное состояние анилина и его N-замещенных, очевидно, имеет характер (π , π^{*}); аминогруппа несколько снижает время жизни фосфоресценции, но скорость интеркомбинационной конверсии возрастает приблизительно на два порядка, в результате чего выход фосфоресценции растет, особенно в N-алкиламинах 397 .

3. Спектры высокого разрешения и их интерпретация. а) Бензол. Хорошо разрешенные спектры фосфоресценции бензола в жестких стеклообразных растворах были опубликованы Дикуном и Свешниковым ³⁸⁸ и Шаллом ³²¹ в 1949 г. Колебательный анализ, проведенный этими авторами, позволил отнести чистоэлектронный переход к запрещенному ${}^{3}B_{1u} \rightarrow {}^{1}A_{1g}$, его интенсивность очень слаба, и считается, что он появляется в результате возмущения окружающей средой. Выбор триплетного состояния B_{1u} , а не B_{2u} , основывается на появлении слабых B_{2g} -колебаний в спектре.

Иванова и Свешников ⁴⁰⁹ сравнивали флуоресценцию и фосфоресценцию бензола в этаноловых стеклах и показали, что интенсивности различных полос согласуются с симметрией ³B_{1u} триплетного состояния. Экспериментальные данные также подтверждают эту интерпретацию. Кернс ¹⁷⁹ обсудил результаты многочисленных исследований возмущения спектров при введении заместителей, поляризации и данных колебательного анализа и показал, что эти результаты, вместе с теоретическим рассмотрением. согласуются с интерпретацией ³B_{1u} \rightarrow ¹A_{1g}. Работа Кернса содержит также сводку предсказанных положений высших триплетных уровней. Олбрехт ⁴, используя данные о поляризации и колебательной структуре, предположил, что интенсивность перехода возрастает за счет вибронных взаимодействий в триплетной системе и спин-орбитальной связи между двумя системами, как показано на схеме для прогрессии e_{2g} :



Этот механизм ответствен за излучение со смешанной поляризацией (в плоскости и вне плоскости) и может объяснить наиболее интенсивную часть фосфоресценции бензола.

Шпонер, Канда и Блэкуэлл ³⁴⁰ исследовали фосфоресценцию бензола в разбавленных твердых растворах поликристаллического циклогексана при 4,2 и 77° К. При низкой температуре они сфотографировали 124 полосы, разбитые на триплеты, состоящие из двух сателлитов, отстоящих на 59 и 35 см⁻¹ с каждой стороны от средней полосы. Зависимости относительных интенсивностей компонент триплетов от концентрации (в области от 0,1 до 1% по весу бсизола в циклогексане) заставили этих авторов отказаться от предположения об участии колебаний решетки в мультиплетном расщеплении, и они предположили (на основе экспериментов по влиянию скорости замораживания на спектры), что наблюдаемое расщепление могут объяснить группы, представляющие различные агрегации молекул бензола и циклогексана или иногда двух молекул бензола.

Канда и Шпмада ¹⁶⁴ распространили изучение на растворы в CCl_4 и дноксане. В этих растворителях спектры также хоролю разрешены, хотя несколько хуже, чем в циклогексане, и несколько более интенсивна 0—0-полоса. В CCl_4 изменение колебательной структуры подтверждает, что симметрия бензола снижается, по-видимому, до C_{2v} . Спектры иоглощения в тех же растворителях показывают, что аналогично деформируется основное состояние. В дноксане симметрия бензола, вероятно, искажается до D_{2h} , а не до C_{2v} . 6) Производные бензола. Фосфоресценция толуола была исследована Кандой

6) Производные бензола. Фосфоресценция толуола была исследована Кандой и Шпонер ¹⁶⁹. Тщательное исследование показало, что при 4° К фосфоресценция твердого толуола имеет время затухания ~8 сек и в спектре наряду с резкими полосами имеется система более слабых полос, начинающихся при более низкой энергии. Последние приписываются аморфной фазе в поликристаллическом образце. Выше 27° К характер фосфоресценции меняется и при 77° К паблюдается красный сдвиг 3500 см⁻¹ и значительное сокращение т. Этот новый спектр оказался спектром бензальдегида, образующегося при фотохимическом окислении толуола кислородом. Канда и Шимада ¹⁶⁵ в последнем исследовании толуола в циклогексане при 90° К обнаружили несколько дополнительных полос.

Несмотря на принятые для удаления кислорода меры Блэкуэлл, Канда и Шпонер ²⁶ обнаружили в спектре м- и п-ксилолов при 4° К полосы альдегида. Спектр о-ксилола состоит из двух резких систем, разделенных 370 см⁻¹. Их объясняют испусканием двух различных кристаллических фаз. Как и в толуоле, при 77° К никакой фосфоресценции не было обнаружено. Раздельные кристаллические и аморфные спектры существуют и в м-ксилоле. 0—0-полосы орто-, мета- и пара-изомеров расположены у 28 067, 28 301 и 28 246 см⁻¹ соответственно.

Шпонер и Канда ³³⁸ недавно анализировали фосфоресценцию мезитилена, дурола и гексаметилбензола в кристаллическом состоянии при 77 и 4° К и в ЭПА при 77° К. Из этих трех соединений фосфоресценция ранее наблюдалась только для мезитилена (сим-триметилбензол) Дикуном и Свешниковым ³⁶⁸ п Кандой п Шимадой ¹⁶⁵. Пестею и Жмерли ²⁷⁰ не удалось наблюдать фосфоресценцию этих кристаллов при 20° К. В ЭПА Шпонер и Канда ³³⁸ обнаружили 0.—0-полосу при 38 075 см⁻¹, тогда как в бензоле ³A₁' →¹A₁'-переход запрещен по симметрии. В поликристаллах было обнаружено два спектра при 4° К (всроятно, благодаря двум кристаллическим фазам), испускание при 77° К, по-видимому, обязано загрязнению в результате окисления.

Аналогично поведение дурола (1,2,4,5-тетраметилбензола); 0—0-полоса (27 995 см⁻¹) сильно проявляется в ЭПА, но истинный спектр фосфоресценции кристалла наблюдается только при 4° К. Мейер и Эстер ²³⁹ также изучали дурол в гексане и этаноле.

Гексаметилбензол ведет себя несколько иначе ³³⁸; никакой фосфоресценции не наблюдается в ЭПА и других растворителях, возможно, из-за слабой растворимости. При 77° К кристалл дает только слабое диффузпое испускание и не было обнаружено никаких продуктов окисления. Спектр кристалла при 4° К начинается с хорошо разрешенного ряда полос, но становится более диффузным в своей длинноволновой части. Авторы предполагают, что эта диффузность может быть связапа с межмолекулярными столкновениями, возможными при двукратно возбужденных главных колебаниях.

в) Полициклические углеводороды. Фосфоресцепцию дифенила изучали Канда, Шимада и Сакап ¹⁶⁷ и недавио Трусов и Тепляков ⁴⁴⁴, которые использовали ряд различных углеводородных матриц. Переход разрешен по симметрии ³ $B_1 \rightarrow {}^1A_1$ и 0—0нолоса (22 930 см⁻¹ в гептане ⁴⁴⁴) хорошо соответствует положению, предсказанному Игупи ¹⁵¹.

Левшин и Мамедов ⁴¹⁴ анализировали спектр фосфоресценции метилнафталинов с помощью трех основных колебаний. α - и β -соединения гораздо меньше различаются по спектрам фосфоресценции, чем по спектрам флуоресценции или поглощения. Тепляков ⁴³⁸ изучал фосфоресценцию фенантрена в гексановой матрице при 77° К. Он наблюдал 52 линии, большинство из которых имело дублетную структуру. 0—0-полоса расположена при 21 774 см⁻¹. Канда и Шимада ¹⁶³ изучали тщательно очищенный фенаптрен и два его азапроизводных в ЭПА и петролейном эфире при 90° К. Поскольку нет запрета по симметрии для перехода ³ $B_2 \rightarrow {}^{1}A_{+}$. $\hat{0}$ —0-полосы интенсивны.

расположена при 21 1/4 см⁻⁴. Канда и шимада ¹⁰³ пзучали ищательно очищенным фенаптрем и два его азапроизводных в ЭПА и петролейном эфире при 90° К. Поскольку нет запрета по симметрии для перехода ${}^{3}B_{2} \rightarrow {}^{1}A_{4}$, 0—0-полосы интенсивны. Канда, Шимада, Хакада и Кайегаши ¹⁶⁶ изучали флуорен в матрице циклогексана при 90° К. Они сравнили фосфоресценцию синтезированного ими флуорена с продажным. В последнем они обнаружили примесь дибензфурана, причем восьмикратная перекристаллизация снижает содержание дибензфурана только до 0,1 молярного процента. Эти примеси объясняют ряд ложных полос, обнаруженных ранее ¹²⁹ в спектре флуорена. Нурмухаметов и Гобов ⁴¹⁹ сфотографировали 46 полос в *н*-гептане при 77° К; их трактовка первых нескольких полос отличается от интерпретации Канды и др. Трусов и Тепляков ⁴⁴⁴ недавно представили спектры фосфоресценции очищенного зонной плавкой флуорена в нескольких углеводородных матрицах при 77° К.

Жмерли ³⁷⁶ исследовал фосфоресценцию аценафтена в ЭПА при 20° К и в кристалле. В последнем две 0—0-полосы, разделенные 28 см⁻¹, отождествлены с двумя неэквивалентными положениями молекул в единичной ячейке аценафтена (кристаллическое расщепление синглетного возбужденного состояния 141 см⁻¹). Испускание при 77° К отличается от описанного, что объясняется дефектами решетки, но, возможно, оно вызвано наличием примесей. Трусов и Тепляков 444 проанализпровали 28 полос спектра фосфоресценции аценафтена в матрицах гексана и гептана.

Фосфоресценция коронена расположена от 5000 до 6600 Å и характеризуется двумя очень сильными пиками в зеленой области. Спектры в гексановой и гептановой матрицах значительно сложнее, и не были полностью проанализированы. Шпольский и Климова ⁴⁵⁵ обнаружили две очень слабые запрещенные по симметрии полосы у 19 425 и 19 373 см⁻¹ и создали диаграмму, приводящую в соответствие нолосы фосфоресценции и флуоресценции. Они заметили, что две частоты, относящиеся к симметричным колебаниям бензола, проявляются в флуоресценции, но не в фосфоресценции, и предположили, что триплетное состояние коронена деформировано. Бауэн и Броклхерст ²⁷ ранее представили, по существу, тот же спектр, хотя с меньшим разрешением. Они продвинулись дальше в красную область, используя различные пластинки.

Бауэну и Броклхерсту не удалось надежно определить положение 0—0-полосы трифенилена; наиболее коротковолновая полоса, которую они наблюдали, лежит при 4236 Å. Большинство колебаний несимметрично, и некоторые последовательности затухают по интенсивности гораздо быстрее других. Это приводит авторов к предположению, что некоторые колебания могут быть связаны с направлением, в котором размеры триплетвозбужденных молекул значительно отличаются от размеров в синглетном состоянии.

Шпольский и Гирджияускайте ⁴⁵³ обнаружили две 0.-О-полосы (16 906 и 16 883 см⁻¹) в пирене в матрицах н-гексана при 77° К. Расщепление 23 см⁻¹ сравнивают с расщеплением 60 см⁻¹ в двух сериях флуоресценции, но никакого объяснения расщеплению не предлагается. Два бензпирена (БП) имеют фосфоресценцию, возникающую при 18 629 см⁻¹ (1,2-БП) и 14 670 см⁻¹ (3,4-БП) ²⁴³. Шпольский, Климова и Персонов ⁴⁵⁷ сфотографировали 150 линий 1,2-бензпирена при 4° К.

г) Соединения, содержащие гетероатомы. Такей и Канда проанализпровали спектры фосфоресценции бензонитрила, о- и п-дицианобензолов и всех трех толуонитрилов ³⁵³.

Канда, Шимада и Такеношита ¹⁶⁸ детально исследовали фосфоресценцию бензойной кислоты, используя иять различных растворителей или матриц при 90° К. Спектр, ранее опубликованный Пятницким ⁴²⁷, в основном объясняется примесями *). Авторы ¹⁶⁸ также изучали метилбензоаты и бензамиды. Отсутствие характеристических колебаний карбонильных групп в фосфоресценции предполагает (π,π^*)характер триплетного состояния. Бензойная кислота и метилбензоаты, очевидно, деформируются в бензольной матрице.

Азуми ⁸ обнаружил, что интенсивность фосфоресценции нафтолов чувствительна к матрице растворителя. Никакого испускания не было обнаружено в *н*-гексане, петролейном эфире, четыреххлористом углероде, если только не добавлено ~1% эфира; чистый эфир тоже вызывает свечение. Наиболее структурен спектр β -нафтола (13 полос) по сравнению со спектрами α -производных (6 полос). 0—0-полосы расположены соответственно в области 20 550 (α) и 21 155 с m^{-1} (β).

Хекман 129 исследовал фосфоресценцию ряда гетероциклических молекул и успешно сопоставил большинство наблюдаемых полос с известными колебательными

^{*)} Пятницкий 427 снимал спектр с помощью стеклянного спектрографа, не пропускавшего коротковолновых полос фосфоресценции бензойной кислоты. (Прим. ред.)

частотами. 0—0-полосы флуорена, карбазола. дибензофурана и дибензотиофена почти полностью совпадают, указывая на (л,л*)-тик триплетного состояния в этих молекулах. Шимада проанализировал сцектр пиразина ³¹⁹ в пяти различных средах при

Шимада проанализировал спектр пиразина ³¹³ в пяти различных средах при 90° К. Его объяснение одной из полос отличается от интерпретации Гудмана и Каши ¹¹⁴. В бензоле молекула деформируется и приобретает симметрию C_{2v} . В этой и других поликристаллических средах было замечено дублетное расщепление. Те же авторы изучаля пиримидин в различных растворителях (см. ³²⁰).

4. Поляризация фосфоресценции. а) Относительные и абсолютные поляризационные измерения. В большинстве исследований поляризации испускания в сложных молекулах делалась попытка установить направление дипольного момента перехода по отношению к моменту



Рис. 6. Метод относительного поляризационного измерения. Молекулы ориентированы случайно, но предполагается, что они не меняют своей ориентации за время возбужденного состояния. Возбуждаются преимущественно те молекулы, которые ориентированы так, что диноль нерехода в поглощении совпадает с электрическим вектором поляризованного падающего света. Излучение поэтому в основном осуществлиется в этих отобранных молекулах и имеет смешанную поляризацию, которую можно разложить на две компоненты, указанные на рисунке. В этом случае большую амилитуду имеет вертикальная компонента, что указывает на совпадение направлений поглощающего и испускающего диполей перехода.

перехода некоторой полосы поглощения или различных полос испускания. Из рис. 6 видно, что молекулы, направления перехода которых параллельны указанным компонентам возбуждающего света (который должен быть достаточно монохроматичным, чтобы поглощение осуществлялось в пределах одной электронной полосы), будут сильно возбуждающему пучку, будет разложено на две противоположно поляризованные компоненты интенсивности $I_{||}$ и I_{\perp} ; другие, менее благоприятно расположенные молекулы, будут поглощать меньше света и вносить меньший вклад в общее испускание. Эти две наблюдаемые интенсивности определяют степень поляризации P, которая может быть связана с углом θ между векторами моментов переходов поглощения и испускания:

$$P = \frac{I_{||} - I_{\perp}}{I_{||} - I} = \frac{3\cos^2\theta - 1}{\cos^2\theta - 3},$$

Большинство интересующих молекул имеет такую симметрию, что θ равно нулю или 90°, в результате чего предсказанные значения P должны быть равны соответственно 1/2 и—1/3. Эти числа представляют собой предельные значения, никогда не достигаемые на практике. По многим причинам возникает частичная деполяризация: оптическая неоднородность в среде или кювете, ее содержащей, отклонение от неупорядоченной ориентации молекул (включая то, которое вызвано очень интенсивным возбуждающим светом ⁴³⁷), межмолекулярный перенос возбуждения, движение молекул и т. д. Таким образом, наблюдаемые абсолютные значения P часто имеют малые значения (хотя изменения P в зависимости от длин волн возбуждения, концентрации и т. д. могут быть значительными), и обычно считается, что относительные поляризации «параллельны» или «перпендикулярны» в зависимости от того, положительно или отрицательно *P*. Справедливость этого может быть весьма сомнительной, если *P* сильно отличается от предельных значений или если полоса поглощения, используемая для сравнения, содержит значительные вибронные компоненты смешанной симметрии. Несмотря на эти ограничения, метод дал много важных данных ^{446, 101} и под названием «поляризационная фотоселекция» недавно обсуждался Олбрехтом ³, который применил его для решения ряда различных проблем. В недавней работе Калантара и Олбрехта рассмотрена поляризация электронных переходов в производных бензола ¹⁶¹.

Под абсолютной поляризацией подразумевают направление момента перехода по отношению к ряду ортогональных молекулярных осей, обычно обозначаемых L, M и N, соответствующих (где возможно) длинной и короткой плоскостным и перпендикулярной осям. Результат не зависат от любых предположений относительно поляризации других переходов. Чтобы определить абсолютную поляризацию испускания, нужно определенным образом ориентировать молекулу в кристалле. Интенсивности компонент испускания, параллельных трем ортогональным кристаллическим осям, будут пропорциональны квадратам проекций векторов моментов переходов на эти оси, и простым преобразованием можно определить абсолютное направление момента по отношению к молекулярной оси. Работа с кристаллами имеет свои трудности, так как структура многих из них не полностью известна, а морфология других делает их непригодными. Следует всегда помнить, что излучательные свойства кристаллов не обязательно те же, что и у изолированных молекул¹⁴¹, а присутствие дефектов или примесей может сильно влиять на фосфоресцентные измерения. К счастью, в последние годы быстро развивается техника изучения спектров ароматических углеводородов в кристаллическом состоянии.

Частичная ориентация достаточно полярных или несимметричных молекул красителей может быть достигнута адсорбцией на растянутых пленках целлофана ¹⁵³, ²⁴⁰, ²⁸⁵ или поливинилового спирта ⁶⁷. Молекулы, создаваемые фотохимическим путем, можно получить ориентированными, просто используя поляризованный свет при проведении фотореакции ², ²⁰⁰.

б) Поляризация фосфоресценции ароматических углеводородов. Задолго до того, как был понят триплетный характер фосфоресценции, Прингсхейм и Вавилов ²⁸⁷ обнаружили, что длинноволновая фосфоресценция эскулина поляризована не так, как испускание из синглетного возбужденного состояния. Оказалось, что это свойство является общим для ряда красителей ^{97, 107, 154, 288, 435}. В некоторых случаях было обнаружено, что в противоположность S^{*} → S-испусканию фосфоресценция не поляризована, например, у красителей в полиметилметакрилате ¹⁹⁵, у флуоресцеина в борной кислоте ²⁰⁷ и хелатов металлов ³⁶⁰.

В ароматических соединениях разрешенные синглет-синглетные (π, π^*) -переходы все поляризованы в плоскости колец; более того, различные полосы, например ${}^{1}L_{a}$, ${}^{1}B_{b}$, . . . и т. д. (в обозначениях Платта 274), могут быть поляризованы под прямым углом друг к другу. Таким образом, если обнаружено, что фосфоресценция поляризована противоположно всем этим полосам поглощения, S - T-переход должен быть наиболее интенсивным в направлении, перпендикулярном к кольцу (т. е. вдоль молекулярной оси N).

Вильямс ³⁶⁷ получил этот результат для фенантрена, но обнаружил у нафталина поляризацию вдоль короткой оси M. В нафталине дело усложнено тем, что, хотя ${}^{1}L_{b}$ -переход орбитально разрешен, бо́льшая часть его интенсивности получена от ${}^{b}L_{b}$ -переход орбитально разрешен, бо́льшая часть его интенсивности получена от ${}^{b}L_{b}$ -переход орбитально разрешен, бо́льшая часть его интенсивности получена от ${}^{b}L_{b}$ -переход орбитально разрешен, бо́льшая часть его интенсивности получена от ${}^{b}L_{b}$ -переход орбитально разрешен, бо́льшая часть его интенсивности получена и Гудман 192 обнаружили, что фосфоресценция нафталина поляризована вне плоскости. Согласно Чекалле, Липтаю и Дёльфельду 57 N-поляризованные компоненты объясняют около двух третей общей T - S-интенсивности; несколько меньшая доля внеплоскостной поляризации найдена для бензола ¹. Кришна и Гудман 192, Дёрр и Гроппер 65, 122, Эль-Сайед 78 и Азуми и Мак-Глинн ⁹ пришли к выводу, что для всех углеводородов в фосфоресценции господствует N-поляризованная компонента. Были изучены флуорен 65, нафталин 57, 78, 138, 192, 367, фенантрен 9, 78, 122, 192, 367, антрацен 138, пврен 138, хризен 65, 78, 138, 192, трифенилен 65, коронен 65, 78 и пицен 192. Азуми и Мак-Глинн 9 исследовали поляризацию отдельных электронно-колебательных компонент фосфоресценции фенантрена и обнаружили, что некоторые из этих полос дают небольшой вклад в переход, поляризованный в направление оси M, что совместимо только с ${}^{3}L_{a}$ -триплетным состоянием в этой молекуле. Фосфоресценция нескольких углеводородов в кристаллическом бензофеноне была исследована Хохштрассером и Лоуэром 138, но недостаточное знание кристаллической структуры бензофенона помещало получить полные данные о поляризации. Результаты этих авторов подтверждают важную роль внеплоскостной интенсивности в углеводородных T - S-переходах, однако нафталин испускает полностью деполяризованную фосфоресценцию в этом кристалле, несмотря на то, что спектр T - T-поглощения того же кристалла сильно поляризовал. Чаудхури и Эль-Сайед обнаружили, что нафталин и фенантрен и их дейтероаналоги, растворенные в кристалле дифенила, дают N-поляризованную фосфоресцению, в дуроле, однако, наблюдается преобладание длинноосевой поляризации 38. Это указывает на то, что влияние кристалла-растворителя может быть значительным и изменять механизм фосфоресцении.

ризации 9. 510 указывает на 10, 410 ыминие криоталиа растооритски колет ошто значительным и изменять механизм фосфоресценции. Олдс ²⁵⁴ исследовал поляризованную фосфоресценцию монокристалла гексахлорбензола, который обладает необычайно разрешенным для чистого кристалла спектром. Анализ 36 полос показывает, что молекулярная симметрия должна быть скорее D_{3d} , чем D_{6h} . В результате триплетное состояние есть ${}^{3}A_{1u}$, что соответствует ${}^{3}B_{2u}$ -состоянию бензола, а не ${}^{3}B_{1u}$ (общеприятое обозначение 1, 409, однако см. замечания Крэйга 49). Фосфоресцепция поляризована в основном в N-направлении, но наблюдается также значительная интенсивность для поляризации в плоскости молекулы.

в) Поляризация фосфоресценции в гетероциклических соединениях. Измерение поляризации фосфоресценции весьма существенно для определения характера фосфоресценции (π , π^*) или (n, π^*) в соединениях, содержащих гетероатом. В азотных гетероциклах испускание из (n, π^*)-состояния, кроме короткого времени жизни ($\sim 10^{-2}$ сек), характеризуется поляризацией в молекулярной плоскости за счет спин-орбитального смешивания с разрешенными (π , π^*)-переходами ⁴⁶, ³²⁵. С ¦другой стороны, испускание с (π , π^*)-триплетного уровня должно иметь время жизни фосфоресценции порядка нескольких секунд и должно быть поляризовано перпендикулярно к молекулярной плоскости из-за спин-орбитального смешивания с (σ , π^*)- и (n, π^*)-разрешенными переходами ⁸².

Кришна и Гудман ¹⁹² обсудили влияние различных возмущающих состояний на T - S-переходы в азотных гетероциклах и показали, что фосфоресценция пиримидина и пиразина поляризована в основном в плоскости (и параллельна N - N-оси в пиразине).

Цёрр и Гроппер^{65,122} провели измерения относительной поляризации для большого числа полициклических азинов: 1- и 2-азанафталинов (хинолин и изохинолин), 4,4-диазатрифенилена (дибензхиноксалин), 9,10-диаза-1,2,3,4-дибензантрацена (1,2,3,4-дибензфеназин)⁶⁵, 4- и 9-азафенантренов (7,8-бензхинолин и фенантридин) и 4,5-, 1,8- и 1,4-диазафенантренов (о-, м- и *n*-фенантролин и бензхиноксалин соответственно)¹²². Фосфоресценция, соответствующая (π , π^*)-триплетам, всегда поляризована вне плоскости. К подобному заключению пришли Эль-Сайед и Брюэр⁸², изучая 1,4-диазанафталин (хиноксалин). Это согласуется с относительно большим наблюдаемым временем жизни этой молекулы. Кришна¹⁹⁰ приписал фосфоресценцию в ацетофеноне, бензофеноне и антроне (n, π^*)-переходам.

5. Синглет-триплетное поглощение. Скляр³³⁴ первый обнаружил очень слабые полосы поглощения около 3400 Å в 20-см слое жидкого бензола и из-за низкой интенсивности приписал их интеркомбинационным переходам. Эти полосы изучали также Льюис и Каша²⁰⁵ и Питтс²⁷³, измерившие их интенсивности и длины волн.

Эванс получил S — T-спектры поглощения в жидкой ⁹⁰ и газообразной ⁹¹ фазах, применяя метод возмущения кислородом, и обнаружил ⁸⁸, что поглощение исчезает (в 50-см кювете с жидким бензолом), если раствор обескислорожен продуванием азота. Позднее Кройг, Холлас и Кинг⁵¹ не обнаружили в этой области никакой абсорбции бензола на пути 2250 см. Бензол был предварительно тщательно обескислорожен. Эти авторы оценивают истинную силу осциллятора S — T-перехода в бензоле меныше чем в 7.10⁻¹² (что соответствует естественному времени жизни по крайней мере 700 сек). Справедливость этого результата ставилась под сомнение³⁷⁰, но опровергающих эксце-

9 УФН, т. 94, вып. 2

риментальных результатов представлено не было. Пока еще не известны другие подобные оценки S — T-интенсивности, и в этом направлении необходимы повые эксперименты. Однако маловероятно, что следы кислорода значительно влияют на молекулы, содержащие тяжелые атомы, несвязанные электроны и т. д., в которых интеркомбинация уже облегчена. Синглет-триплетное поглощение больше всего используется при исследовании спин-орбитального возмущающего влияния. В соединениях, содержащих гетероатомы, действие растворителя и возмущение заместителем было использовано дли доказательства (n, π*)-характера триплетных состояний n-бензохинона¹⁹⁴ (подтвердились результаты Сидмана³²³, ранее определившего характер его триплетного состояния в кристалле) и пиразина¹¹⁴, ¹³³.

Гудман и Кришна ¹⁹¹ показали, что $T \leftrightarrow S_0$ -излучательный переход может быть усилен в гетероциклах, имеющих два или более (n, π^*) -состояния. Усиление, вероятно, обязано примеси триплетного характера в основном состоянии. Эти системы имеют сильное T - T-поглощение между положительными и отрицательными уровнями двух (n, π^*) -состояний. В результате предложенное смешивание вызывает сильное излучательное возмущение в $T_1 \leftarrow S_0$ -переходе. Эль-Сайед ⁷⁶ указал, что таким эффектом можно объяснить факт десятикратного усиления $T_1 - S_0$ -поглощения пиразина в парах ⁸⁶ по сравнению с пиридином ⁵⁹.

Используя высокое давление кислорода для усиления S - T-абсорбции, Эванс ^{90, 91} оценил положение триплетных уровней ряда нефосфоресцирующих молекул (например, *транс*-стильбена, дифенилацетилена, 9-нитроантрацена и т. д.), но он не мог подтвердить очень слабую абсорбцию, которая появляется в области 3130-3190 Å в тиофене ²⁵⁹. Усиленное кислородом S - T-поглощение в пиридине показало, что высота триплетного уровня этого соединения 29 650 см⁻¹, а ранее обнаруженное иоглощение пиридина²⁹² обусловлено примесью пиразина ³³. Слабые полосы цоглощения, предположительно T - S, обнаружены для ряда алифатических кетонов, включая глиоксаль и его дейтероаналоги ³⁰, камфарохинон ⁹⁷ и диацетил ⁹⁸, ³²².

поглощение пиридина²⁹² обусловлено примесью пиразина ³³. Слабые полосы поглощения, предположительно T - S, обнаружены для ряда алифатических кетонов, включая глиоксаль и его дейтероаналоги ³⁰, камфарохинон ⁹⁷ и диацетил⁹⁸, ³²². Наиболее низкочастотное S - T-поглощение паров формальдегида обязано (n, π^*)-переходу. Это поглощение широко изучалось ³¹, ⁴⁷, ⁴⁸, ²⁹⁵ и является чрезвычайно важным для характеристики этой молекулы. Канда, Каседа и Мацумура недавно всследовали S - T-поглощение бензальдегида, ацетофенона и бензофенона ¹⁶². Силы осцилляторов для всех равны приблизительно 10⁻⁷, и присутствие или отсутствие кислорода не оказывает заметного влияния.

Дийкграф и Хойтинк ⁶⁴ показали, что энергия *S* — *T*-переходов в молекулах слабо подвержена влиянию растворителя, так как оно основано на кулоновских взаимодействиях, в то время как триплет-возбужденные молекулы взаимодействуют со своим окружением главным образом через обменные силы. Форстер ⁹⁸, однако, нашел, что различные растворители с легкими атомами оказывают параллельное влияние на интенсивности *S*₀+→*T*₁- и *S*₀+→*S*₁-полос поглощения длацетила. Непрямой метод наблюдения *T* — *S*₀-поглощения недавно доложен Авакяном, Абрамсоном. Кеплером и Карисом ⁶, которые измеряли спектр триплетного возбуждения кристалла антрацена по зависимости интенсивности синей флуоресценции (возникающей из-за *T* — *T*-аннигиляции) от дливы волны интенсивного красного возбуждения. Посредством поляризационных фильтров они смогли установить, что это поглощение содержит заметную внеплоскостную компоненту, в соответствии с более ранними поляризационными результатами по фосфоресценции других родственных углеводородов ⁹, ⁶⁵, ⁷⁸, ¹²², ¹⁹². Для измерения *T*₁-→*S*₀-поглощения в некоторых гетеродиклических соединениях ⁶⁹ были использованы эксперименты по магнитному вращению. Приложение

Для измерения $T_1 \leftrightarrow S_0$ -поглощения в некоторых гетеродиклических соединениях ⁶⁹ были использованы эксперименты по магнитному вращению. Приложение аксиального магнитного поля приводит к вращению плоскости поляризации в области T - S-переходов. Эксперимент прост, по крайней мере в принципе. Поляризованный пучок проходит через образец и скрещенный анализатор. На фотоумножитель, расположенный за анализатором, свет не попадает, когда поле выключено и частота света не приходится на область $T_1 \leftrightarrow S_0$ -поглощения. Когда поле включено и частота возбуждающего света совпадает с полосой поглощения, магнитный и электрический векторы поляризованного света, проходящего через образец, поворачиваются, давая возможность свету попасть через анализатор на фотоумножитель. Результирующий выходной сигнал зависит от коэффициента $T_1 \leftarrow S_0$ -поглощения и величины приложенного магнитного поля.

6. Возмущение S - T-переходов. а) Время жизни и выходы. Работами Вейсмана и др. ³⁷³, Мак-Клюра ^{108, 222, 227}, Каши ¹⁷² и других установлен общий характер влияния тяжелого атома на спинорбитальное взаимодействие в органических молекулах. Проведено сопоставление порядкового номера возмущающего атома в коэффициенте спин-орбитального смешивания с изменениями интеркомбинационной конверсии (отношения $\chi = q_{\phi oc\phi}/q_{\phi n}$), времен жизни фосфоресценции или интенсивности $S \rightarrow T$ -поглощения. Пример влияния увеличения номе-

Таблица V

Влияние различных α-галоген-заместителей на излучательные свойства нафталинов *) (Ермолаев и Свиташев ³⁹⁶, Ермолаев и Свешникова ³⁹⁸)

Атом	$q_{\phi\pi}$	^q фосф	x	h3				
H F Cl Br J	$0,29 \ 0,44 \ 0,015 \ 0,00084 \ < 0,0003$	$0,03 \\ 0,033 \\ 0,08 \\ 0,14 \\ 0,20$	$0,103 \\ 0,075 \\ 5,35 \\ 165 \\ > 1000$	$\begin{array}{c} 8,9\cdot10^{6} \\ 7,2\cdot10^{6} \\ 1,3\cdot10^{8} \\ 1,1\cdot10^{9} \\ > 3,5\cdot10^{9} \end{array}$				
*) Таблица при переводе исправлена в соот- ветствии с более новыми данными. (Прим. ред.)								

ра тяжелого атома на нафталин приведен в табл. V. Возмуща̀ющее влияние элементов IV группы в тетрафенилах было показано Ла-Пальей ^{197, 198}. Им получен максимальный коэффициент абсорбции порядка 4—5 для $S \rightarrow T$ -поглощения тетрафенилсвинца ¹⁹⁸ (вероятно, самое большое из наблюдаемых значений коэффициентов для этого типа переходов).

Спин-орбитальное возмущение может быть вызвано как непосредственно введением тяжелого атома в молекулу, так и межмолекулярно влиянием тяжелых атомов в окружении, адсорбцией на подходящей поверхности ⁴⁵ или использованием галогенированных растворителей. Каша ¹⁷² наблюдал заметное усиление S - T-абсорбции, приводящее к появлению желтой окраски, в хлорнафталине в присутствии этилиодида. Этот эффект недавно изучен более детально для различных ароматических систем ²³¹. Было замечено ³⁸¹ соответствующее влияние также на испускание фосфоресценции.

Советские авторы наблюдали рост отношения интенсивности фосфоресценции к флуоресценции для фенантрена в спиртовом стеклообразном растворе при добавлении КЈ ³⁸¹ и уменьшение выходов и времен жизни различных соединений в присутствии ионов йода ⁴¹⁰.

Цанкер и Кёрбер ³⁷⁴ заметили, что усиление фосфоресценции в полигалогенированных красителях чувствительно к положению галоген-заместителей. Рой ³⁰⁸, 309 обнаружил, что в толуоле *S* — *T*-поглощение усиливается менее эффективно при цараположении замещающего галогена. Однако в этих экспериментах не ясно влияние примесей.

Внутри- и межмолекулярное влияние тяжелых атомов было названо Мак-Глинном ²³⁰ «внутренним» и «внешним». Мак-Глинн и сотрудники провели общирное изучение возмущения тяжелыми атомами, особенно впешнего типа ²³¹.

Сравнивая величины возмущающего влияния большого числа алкилгалидных растворителей на интенсивности S - T-поглощения в хлорнафталине, Мак-Глинн, Сансери и Кристодолеас ²³⁵ показали, что стецень усиления поглощения параллельна электронно-донорной способности растворителя (в любой серии растворителей, содержащих один и тот же атом галогена) и представили доказательство того, что для S - T-смешивания, ответственного за интенсивность интеркомбинационных полос, необходимо образование комплекса переноса заряда с алкилгалидом. Согласно их экспериментам и вычислениям, внешнее возмущение более эффективно, когда внутреннее возмущение уже имеет место. Ожидается, что спин-орбитальное возмущение влияет и на скорость интеркомбинационной конверсии, и на вероятность $S_0 - T_1$ -интеркомбинации $(k_4 + k_5)$.

Данные Ермолаева и Свиташева ³⁹⁶ указывают, что эти два процесса почти одинаково чувствительны к внутреннему возмущению (см. табл. V), по Мак-Глипн, Дегре и Смит ²³² пришли к выводу, что в жестких стеклах внешнее возмущение больше влияет на скорость интеркомбинационной конверсии. Недавние исследования указывают, что в галогенированных растворителях межмолекулярное влияние тяжелого атома больше всего сказывается на k_4 (излучение $T \to S$). Найдено ⁷⁰, что влияние тяжелого атома больие всего сказывается на k_4 (излучение $T \to S$). Найдено ⁷⁰, что влияние тяжелого атома больие всего сказывается на k_4 (излучение $T \to S$). Найдено ⁷⁰, что влияние тяжелого атома акцептора на наблюдаемое время жизни фосфоресценции донора в комплексах переноса заряда тетрагалогенфталевого ангидрида с ароматическими углеводородами сводится лишь к уменьшению излучательного времени жизни. Мак-Глипн, Рейнольдс, Дегре и Кристодолеас ²³⁴ измерили времена жизии фосфоресценции нафталина и четырех его ся-галогенпроизводных в следующих растворителях: ЭПА, пропилхлориде, пропилбромиде и пропилйодиде. Они сравнили относительные эффективности различных типов взаимодействий с тяжелыми атомами и обнаружили, что внешнее возмущение больше увеличивает k_4 , чем k_5 , в то время как внутреннее возмущение влияет на k_4 только немного больше, чем на k_5 .

немного больше, чем на k₅. Робертсон и Рейнольдс ³⁰³ показали, что при увеличении давления до 3600 *атм* интенсивность S → T-абсорбции α-хлорнафталина в этили́одиде растет вдвое. Этот эффект они объясняют главным образом ростом частоты соударений между растворителем и растворенным веществом, а не уменьшением межмолекулярных расстояний, вызванным давлением. Сиркар и Рой ⁸³³ сообщили об усилении S — T-абсорбции в жидком бензоле по сравнению с пара́ми. Этот эффект особенно заметен, когда присутствует тяжелый атом заместителя.

Хорощо известны работы Эванса 90, 91 по усилению S - T-поглошения кислородом. Он обнаружил также, что нарамагнитный радикал NO является активным возмущающим фактором; S - T-полосы поглощения имеют приблизительно те же длины волн при возмущении O₂, NO и раство-рителем с тяжелым атомом ^{64, 91}. Хойтинк и сотрудники ^{64, 144} объяснили этот эффект слабым обменным взаимодействием между триплетным состоянием бензола и основным состоянием парамагнитного возмущающего вещества. В присутствии кислорода (но не при возмущении тяжелым атомом) нафталин имеет вторую полосу поглощения 64 несколько выше по энергии полосы поглощения $T_1 \leftarrow S_0$. Эта полоса принисана одновременному поглощению нафталина и кислорода. Такое объяснение полосы поддерживает теорию возмущения триплетного состояния Хойтинка. Однако если принисать эту полосу переходу с переносом заряда между ароматической и возмущающей молекулами, то появление полосы было бы подтверждением теорий, предложенных Мерреллом²⁴⁵ и Цубомурой и Малликеном ³⁵⁵. Эти авторы предлагают объяснить усиление синглет-триплетного поглощения при возмущении перекачкой в нее интенсивности из полосы переноса заряда в комплексе. До сих пор не ясно, какой из механизмов, перенос заряда или обменный, играет наиболее важную роль и от взаимной ориентации двух молекул. Робинсон 296, 301 полагает, что, хотя возможен ряд механизмов влияния тяжелого атома на излучательные переходы, преобладающее значение имеют процессы второго порядка, которые включают электростатическое взаимодействие (либо типа нереноса заряда, либо обменного типа) с растворителем и спин-орбитальное взаимодействие с растворителем. Чтобы объяснить влияние тяжелых атомов инертных газов на времена жизни фосфоресценции дейтерированной ароматики, он использует обменный механизм 296, подобный тому, который рассматривает Хойтинк. Обменное взаимодействие способствует тому, что $\tilde{T}_1 \longleftrightarrow S_0$ -переход в ароматике заимствует интенсивность у разрешенных переходов растворителя (разрешенных из-за сильной спин-орбитальной связи в атомах инертного газа). Альтернативный механизм был предложен Мерреллом ²⁴⁵, согласно которому $T_1 \leftarrow S_1$ -переход заимствует свою интенсивность у переходов с переносом заряда, которые в свою очередь сами черпают интенсивность из разрешенных S - S-переходов ароматической молекулы.

Существуют многочисленные экспериментальные данные, указывающис на участие взаимодействий переноса заряда в спин-орбитальных возмущающих процессах, что подтверждает теоретические предсказания.

Эксперименты Мак-Глипна и сотрудников упоминались выше ²³⁴, ²³⁵. Интенсивность и время затухания фосфоресценции нафталина, фенантрена и других углеводородов уменьшаются в комплексах с 1,3,5-тринитробензолом и другими акцепторами ⁵⁶⁻⁵⁸, ¹³⁹, ²³⁰. Кристодолеас и Мак-Глинн ⁴³ обнаружили, что комплексообразование с тринитробензолом увеличивает величины отношений, определяющих интеркомбинационную конверсию в 30 и 75 раз соответственио для нафталина и аценафтена. Мак-Глинн с сотрудниками заметили также, что затухание фосфоресценции всех возмущенных нафталинов неэкспоненциально, они считают, что в совокупности с другими результатами это указывает на частичное образование комплексов переноса заряда. Эванс ⁹¹ заметил, что в индуцированном кислородом $S \rightarrow T$ -поглощении паров бензола проявляется сильная 0—0-полоса, что подтверждает снижение симметрии, возможное из-за образования комплекса с кислородом. Наконец, Дийкграф, Ситтерс и Хойтинк ⁶⁴ обнаружили вторую полосу поглощения в растворе нафталина, возмущенного кислородом, которую они приписали одновременному возбуждению кислорода и углеводородом, которую они приписали одновременному возбуждению кислорода и углеводородной молекулы. Полоса отсутствовала в нафталине, возмущенном тяжелым атомом. Ее интенсивность была пропорциональна концентрации нафталина и давлению кислорода.

б) Поляризация фосфоресценции. Мак-Клюр²²² показал, что химическое замещение одного из атомов водорода в ароматических углеводородах галогеном уменьшает наблюдаемое время живни фосфоресценции. Это уменьшение времени живни сопровождается усилением $T_1 \leftarrow S_0$ -поглощения и увеличением квантового выхода, что указывает на значительное увеличение вероятности $T_1 \to S_0$ -излучательного перехода в присутствии тяжелого атома.

Недавно несколько авторов ⁵⁷, ⁶⁶, ⁸⁴, ²⁶⁵, ⁸¹², используя метод фотоселекции, незанисимо исследовали изменения поляризационных характеристик испускания, сопровождающие изменения времени жизни при замещении галогенами. Эти исследования были распространены на измерения абсолютных поляризаций фосфоресценции галогеннафталлиюв в кристаллах дифенила ³⁸. Павлопулос и Эль-Сайед²⁶⁵ обнаружили, что спектр каждого галогенпроизводного состоит из двух подспектров (I и II). Подспектр I поляризован вне плоскости и подобен по структуре и поляризации спектру нафталина. Нодспектр I поляризован в плоскости, обусловлен вибронным и спин-орбитальным взаимодействиями и отсутствует в спектре фосфоресценции нафталина. Эль-Сайед ⁸⁰ обсуждает ряд возможных механизмов, объясняющих существование двух подспектров. Внутримолекулярное влияние тяжелого атома объясняется следующим образом: 1) Подспектр I возникает из возмущения нижнего триплетного состояния внеплоскостными состояниями (например, (σ , π^*)). 2) Подспектр II возникает по следующей



3) Учет сопряжения (p, π) -электронов галогена с π -системой ароматического кольца дает одноцентровые спин-орбитальные члены на галогене в обоих механизмах I и II, если о-орбитали включают связи углерод-галоген. Это объясняет чувствительность времени жизни к атомному номеру галогена.

Было установлено, что два подспектра подобны по интенсивности (интенсивность подспектра I составляет $\sim 1/4$ интенсивности подспектра II), несмотря на то, что появление одного подспектра — результат взаимодействия первого порядка, в то время как другой возвикает в результате взаимодействия второго порядка. Это объяснено тем фактом, что $S_{(\sigma,\sigma)}^-$ или $S_{(\pi,\pi^*)} \rightarrow S_0$ -переходы (ответственные за подспектр

II) имеют излучательную способность, которая на порядок (или порядки) величины больше, чем излучательная способность $S_{(\sigma, \pi^*)} \longrightarrow S_0$ -переходов (ответственных за подспектр I).

Было отмечено ⁷⁹, что внутримолекулярное влияние атома галогена на $\pi^* \rightarrow n$ -фосфоресценцию исчезающе мало́. Это вызвано тем фактом, что члены, возникающие в результате спин-орбитального взаимодействия в галогенированных карбонилах, имеют значения (когда галоген — йод), сравнимые со значениями в самих родственных карбонильных соединениях. Наблюдаемое влияние тяжелого атома в ароматических углеводородах является результатом относительно слабого спин-орбитального возмущения излучательного перехода в самих углеводородах. Если бы спин-орбитальное возмущение между (π , π^*)-состояниями не было исчезающе малым или (σ , π^*)-переходы имели бы более сильную излучательную способность, излучательное время жизни ароматических углеводородов было бы на порядок значений короче и влияние тяжелого атома не наблюдалось бы ^{79, 80}.

7. Триплет-триплетное поглощение в жестких средах. Вавилов и Левшин³⁸³ в 1926 г. искали «поглощение метастабильного состояния» в красителях, но безуспешно. Такое поглощение было обнаружено Льюисом, Липкином и Магелем²⁰⁷ в борных леденцах, содержащих флуоресцеин. По уменьшению $S_1 \leftarrow S_0$ -поглощения они оценили, что в метастабильное состояние переходит 75% молекул красителя. Подобное поглощение наблюдалось в дифениламине²⁰⁶.

Первое общирное изучение $\hat{T} - T$ -поглощения было предпринято Мак-Клюром ²²⁴, который обнаружил по одной или более полос в десяти углеводородах и их производных. Крэйг и Росс ⁵² расширили это исследование для нескольких других углеводородов и хинолинов и представили более полные спектры с исправленными данными об интенсивностях, указывающими на орбитально-разрешенный характер переходов.

Нафталин, фенантрен и антрацен дают очень четкие спектры, и были предложены отнесения переходов к ${}^{3}B_{2u} \rightarrow {}^{3}B_{1g}$ или ${}^{3}A_{1g}$, соответствующие плоскостному моменту перехода. Сцектры некоторых больших по размеру углеводородов сложнее. Хризен и дибензантрацен имеют особое распределение интенсивности, а хризен, как и пирен, имеет две T - T-полосы. Никакого T - T-поглощения не наблюдали у бензола *), анилина, фенола, гексаметилбензола, дифенила или пиридина.

имеет две 7 — 7 — полодали у основля ликаюто 7 — 7-поглощения не наолюдали у основля 7, анилина, фенола, гексаметилбензола, дифенила или пиридина. Точные измерения интенсивности T - T-поглощения усложнены оптическими проблемами, возникающими из-за неоднородности триплет-возбужденных молекул в образце разумных размеров и концентраций ⁵², ³⁰⁵.

Портер и Уиндзор ²⁸⁰ наблюдали T - T-поглощение антрацена и других углеводородов в жидких растворах, возникающее при возбуждении вспышкой высокой интенсивности. Этим методом можно создать высокие мгновенные концентрации триплетных возбужденных молекул и следить за их затуханием, контролируя T - T-поглощение. Эначение этого метода для кинетических исследований в растворах и пара́х трудно переоценить ²⁸¹. Этим методом ¹⁴² был обнаружен ряд новых максимумов T - T-поглощения (включая максимумы паров фенантрена ²⁸²).

Используя метод импульсного фотолиза, Мак-Клюр и Хенст²²⁸ изучали T - T-поглощение в ароматических кетонах. Ацетофенон и бензофенон имеют верхние триплетные уровни около 50 000 см⁻¹. Третий триплетный уровень бензофенона расположен при 41 400 см⁻¹.

Один из переходов, очевидно, близко связан с карбонильной группой. Он разрешен и может быть отнесен к типу ${}^{3}E \rightarrow {}^{3}Z$ (использовано обозначение Мак-Марри 236). Другая полоса имеет, вероятно, более делокализованный характер.

^{*)} Недавно Годфрей и Портер¹¹⁰ обнаружили *Т* — *Т*-спектр бензола у 2500 Å. (Прим. ред.)

T - T-поглощение, связывающее (π, π^*)-состояния, должно быть поляризовано в плоскости ароматических колец, так как в этом переходе не участвует никакая^{*}спиновая интеркомбипация. В нафталине и фенантрене относительные измерения ⁸³ обнаружили преобладание *L*-поляризации (длинная ось), что ведет к интерпретации переходов как ³B_{1u} \rightarrow ³B_{3g} и ³A₁ \rightarrow ³B₂ для триплет-триплетного поглощения в нафталине и фенантрене соответственно. Обнаружено, что T - T-поглощение нафталина, антрацена и хризсна, внедренных в кристаллический бензофенон, сильно поляризовано в молекулярной плоскости ¹³⁸, а заметного внеплоскостного поглощения не наблюдается. Крэйт и Фишер ⁵⁰ недавно исследовали несколько углеводородов в смешанных кристаллах; для нафталина в дуроле абсорбционное поляризационное отношение 1:0 (b: c') подтверждает предложенное ранее отнесение ⁸³ перехода к ³B_{1u} \rightarrow ³B_{3g} (вдоль ллинной оси).

При кинетических исследованиях в жидких растворах рядом авторов ⁴⁴⁸, ²¹², ²⁸³ изучалось триплет-триплетное поглощение пигментов хлорофилла. Триплетная флуоресценция ($T_2 - T_1$) была обнаружена для нафталина в довольно жестких условиях медленного разряда ³¹⁵. Интенсивность свечения меняется квадратично с током разряда, и расстояние между полосами приблизительно равно 1400 см⁻¹. Испускание, которое было принисапо триплетной флуоресценции азулена в матрицах инертного газа ³⁰¹, тенерь объяснено примесью ²⁹⁹. Лучше всего изучены самые нижние триплетные уровни и те высокие уровни, триплет-триплетное поглощение на которые лежит в видимой области. Высокие триплет-триплетное состояния трудно изучить по испусканию с них из-за процессов быстрой внутренней конверсии между триплетными уровнями. Изучение ирямого поглощения из основного состояния не имеет практического смысла из-за запрета $T - S_0$ -переходов; кроме того, оно перекрывается с поглощением в области относительно сильных S_0 - S-переходов. Возможно, исключением является бензол. Слабое поглощение бензола ~ 2600 Å, обнаруженное Хэмом ¹²⁵ в CCl₄, обсуждается в течение многих лет. Платт ²⁷⁵ представил аргументы и в поддержку и против того, открытым.

8. И злучательные переходы между подуровнями триплетного состояния. И зучение электронного парамагнитного резонанса. В хорошо известных статьях ^{203, 202} Льюиса, Кальвина и Каши впервые установлен парамагнитный характер триплетного состояния. Используя магнитный баланс теорелевского типа, они получили для триплетного флуоресцеина значение парамагнитной восприимчивости, очень близкое к теоретическому. Работа была подтверждена и расширена Эвансом ⁸⁸, который заметил, что парамагнитная восприимчивость трифенилена затухает по тому же закону, что и фосфоресценция.

Это наблюдение было наиболее существенным, так как оно ясно показало, что затухание не является процессом рекомбинации радикалов, подтвердив тем самым несостоятельность альтернативных гипотез метастабильного состояния.

Попытки наблюдать ЭПР поглощение триплетного состояния были безуспешными вплоть до работы Хатчисона и Мэнгума¹⁴⁸, наблюдавших переходы $\Delta M = 1$ в ориентированных смешанных кристаллах нафталина в дуроле. Трехкратное вырождение триплетного уровня в молекуле нафталина снимается не только во внешнем магнитном поле, но и за счет взаимодействия магнитных диполей двух неспаренных электронов. Значения этого нулевого расщепления были рассчитаны рядом авторов ^{115, 116, 126}. Из-за спльной анизотропии переходы $\Delta M = 1$ могут наблюдаться только при одинаковой ориентации молекул. Ван-дер-Ваальс и де Гроот ³⁵⁷ показали, что $\Delta M = 2$ -переходы, имеющие большую изотропность, наблюдаются в стеклообразных растворах нафталина ¹²⁰, трифенилена, коронена и 1,3,5-трифенилбензола. Был дан детальный анализ ЭПР спектров тригональных молекул ¹²⁰. Переходы $\Delta M = 4$ в тех же молекулах (в растворах) на один-два порядка менее интенсивны ³⁷².

Изучение спектров ЭПР нафталина в дуроле Хатчисоном и Мэнгумом ¹⁵⁰ впервые дало действительно полную характеристику триплетного состояния углеводородной молекулы. Тонкая структура этого поглощения согласуется только с ${}^{3}L_{a}$ -триилетным состоянием, тогда как анизотропное сверхтонкое взаимодействие показывает, что симметрия состояния — ${}^{3}B_{2u}$ и что молекулярные оси молекул нафталина и дурола параллельны. При изучении триплетного фенантрена в дифениле было обнаружено расхождение в ориентации молекул основы и молекул фенантрена в этой системе 32 . Винсент и Маки 356 обнаружили, что сиектр ЭПР-облученного хиноксалина (1,4-диазанафталина) в дуроле очень сходен со спектром нафталина, и интерпретировали триплетное состояние как ${}^{3}L_{a}$. Связь двух ядер N^{14} с лежащими рядом протонами отражена в сверхтонкой структуре.

СГруктурс. Фёрстер ⁹⁵ определил параметры расщепления в нулевом поле для фенантрена, хризена и флуорантена. Спектр ЭПР наблюдали также в *N*-этилакридоне ⁴⁶⁰. Хойтинк и сотрудники наблюдали ЭПР в ароматических ионах с триплетным основным состоянием ¹⁴³, ¹⁶⁰.

ЭПР поглощение не наблюдалось для триплетного состояния (n, π^*) -характера. Предполагается, что сильные взаимодействия между неспаренными спинами в этом типе состояний приводят к большому расщеплению в нулевом поле, что выводит спектр из тех частотных пределов, которые обычно изучают ³⁴². Обнаружение ЭПР затрудняется также коротким временем жизни этого состояния.

9. Структуратриплетных возбужденных молекул. «Вещество, которое живет секунду или две, имеет право на химическую индивидуальность со своими собственными свойствами»²⁰⁷, писал Льюис, предполагая, что молекула в своем триплетном состоянии может иметь характерные спектры абсорбции ($T \rightarrow T$), но это в равной степени применимо и к вопросу: обладают ли триплетные молекулы измененной молекулярной конфигурацией? Эта возможность была рассмотрена Льюисом и Кашей ²⁰⁴. Спектры фосфоресценции бензола, опубликованные ими, анализировались Редлихом и Холтом ²⁹¹. На основе франк-кондоновского рассмотрения эти авторы приписали триплетному бензолу хиноидную структуру. Особенности высокоразрешенных спектров коронена, по Шпольскому ⁴⁵⁵, и трифенилена ²⁷ указывают на искажение этих молекул в триилетном состоянии.

Несколько отличный эффект был замечен Фостером, Хаммиком, Худом и Сандерсом ¹⁰⁵, которые обнаружили, что фосфоресценция *n*-нитроанилина подавляется введением метильной группы в соседнее с NO₂ положение в кольце. Они полагают, что триплетное состояние *n*-нитроанилина обладает определенными хиноидными свойствами, в предположении, что NO₂-группа несет частичный отрицательный заряд. Это не осуществляется, если соседняя метильная группа выталкивает NO₂ из плоскости кольца. На основе изучения замедленной флуоресценции адсорбированного акрифлавина Розенберг и Шомберт ³⁰⁴ предполагают, что этот краситель искажен в триплетном состоянии.

Ермолаев 404 указывает, что спектры поглощения и испускания должны быть тем шире, чем больше различие в равновесных конфигурациях двух состояний. Он определяет эту ширину как «стоксовы потери» $\Delta v = v_{0-0} - v_{q,T}$, где $v_{q,T}$ (положение центра тяжести спектра) дается формулой

$$\mathbf{v}_{\mathbf{I},\mathbf{T}} = \frac{\int I_{\mathbf{v}} \mathbf{v} \, d\mathbf{v}}{\int I_{\mathbf{v}} \, d\mathbf{v}} \, .$$

Здесь I_v — квантовая интенсивность. Для типичных углеводородов $\Delta v = 1400 - 1900 \ cm^{-1}$ для флуоресценции, но $2300 - 2800 \ cm^{-1}$ для фосфоресценции.

Молекулы формальдегида при синглетном и при триплетном возбуждении изогнуты. Барьер для обратного процесса несколько выше в триплетном состоянии ³⁰⁰.

Наиболее убедительные доказательства того, что в возбужденных триплетных молекулах имеет место деформация, дает изучение бензола. Вычисления де Гроота и Ван-дер-Ваальса¹²¹ предсказали, что нижнее триплетное состояние бензола не должно быть строго гексагональным. Они остановились на хиноидной конфигурации, предложенной 18 лет назад ²⁹¹. Эта искаженная молекула, не имеющая тригональной симметрии, должна тем не менее обладать тремя эквивалентными формами. превращающимися одна в другую посредством колебаний е_{2g}. Если система исследуется методом, в котором результаты усредняются по периоду, большему, чем время взаимного превращения, то система будет проявлять свойство тригональной симметрии. Магнитные резонансные измерения авторов находятся в соответствии с этим предсказанием и показывают, что триплетное состояние не обладает тригональной симметрией, когда производится усреднение по временам, меньшим 10-10 сек. В толуоле метильная группа нарушает эквивалентность форм, и магнитный резонансный спектр указывает на присутствие двух изомеров.

Совсем недавно Ниман и Тинти²⁴⁹ показали, что фосфоресценция C_6H_5D и *n*- $C_6H_4D_2$ в пердейтеробензольных матрицах при 4,2° К возникает от двух изомеров, в то время как фосфоресценция C_6H_6 или сим- $C_6H_3D_3$ — результат свечения только одного изомера. Спектры флуоресценции всех четырех систем указывают на присутствие одного изомера в синглетном возбужденном состоянии. Таким образом, оказывается, что нижнее триплетное состояние бензола обладает двойной, но не тройной осью симметрии, перпендикулярной к молекулярной плоскости, и что время жизни изомерных форм превосходит время жизни фосфоресценции. Последнее заключение противоречит данным де Гроота и Ван-дер-Ваальса¹²¹, полученным из изучения сигналов ЭПР в стеклах. Консчно, расхождение может исчезнуть, если время жизни различных триплетных изомеров чувствительно к типу основы. Эти результаты тогда могут подтверждать, что барьер для взаимных превращений между триплетными изомерами в кристалле C_6D_6 больше, чем в органических стеклах.

IV. БИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С УЧАСТИЕМ НИЖНЕГО ТРИПЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ

А. Тушение триплетного состояния в жидкостях

1. Затухание триплетного состояния в жидких растворах. Скорость исчезновения триплетных возбужденных состояний в жидких растворах за счет безызлучательных переходов так велика, что фосфоресценция обычно не наблюдается, за исключением нескольких веществ, имеющих высокие выходы фосфоресценции и достаточно короткие излучательные времена жизни, что позволяет излучению успешно конкурировать с другими процессами. Примерами могут служить диацетил⁹⁹, бензил и анизил¹⁴. Все эти соединения в обескислороженном растворе при комнатной температуре имеют время жизни фосфоресценции ~10⁻⁵ сек. Паркер и Хэтчард обнаружили фосфоресценцию фенантрена в жидком растворе при 286° К. Ее интенсивность составляет приблизительно 10⁻³ от интенсивности фосфоресценции в жестком стекле при 77° К ²⁶².

Общее выражение для скорости триплетного затухания в жидкостях ²¹³:

$$-\frac{d[T]}{dt} = k_{\text{r1}}[T] + k_{\text{r2}}[T]^2 + k_{\text{r3}}[TS_0] + \sum_{i} (k_a)_i [M_i][T],$$

где [T] и $[S_0]$ обозначают концентрации триплетных и невозбужденных молекул, а $k_{\text{т}i} = k_4 + k'_5$, где k'_5 — константа скорости внутримолекулярного тушения (т. е. спонтанного $T_4 \longrightarrow S_0$ -безызлучательного процесса). Последний член в равенстве представляет тушение примесями или другими молекулами, соседними с M_i . Процессы затухания удобнее всего исследовать методом Портера ^{276, 281}, наблюдая интенсивность T - T-поглощения, возникающего при возбуждении интенсивным импульсным источником.

Преобладание безызлучательных процессов затухания в жидком растворе обычно принисывают возрастающей возможности столкновения возбужденных молекул друг с другом, с невозбужденными молекулами и особенно с тушащими примесями, такими, как кислород. Даже в случае, когда приняты меры, чтобы сделать минимальными эти вторичные процессы, значения констант триплетного затухания превосходят соответствующие значения в твердых растворах, и это наводит на мысль, что частые п различные контакты при соударении между триплетными молекулами и молекулами растворителя могут сами определять процесс тушения.

Это должен быть процесс первого порядка, зависящий от вязкости растворителя ⁶². Действительно, более ранние работы по изучению триплетного затухания в растворах методом импульсного фотолиза указывают на сильную зависимость k_{r1} от вязкости ²⁶¹. Последующие работы, однако, вызвали серьезные сомнения относительно того, ограничены ли диффузией характер и свойства k_{r1} . В ряде экспериментов, в которых влияние процессов второго порядка специально сведенок минимуму, Хильпери, Портер и Стиф ¹³² измерили константы скоростей трип-

В ряде экспериментов, в которых влияние процессов второго порядка специально сведенок минимуму, Хильпери, Портер и Стиф¹³² измерили константы скоростей триплетного затухания первого порядка для нафталина, антрацена и некоторых их галогенпроизводных. Они обнаружили два совершенно различных типа поведения при высоких и низких температурах (вязкостях). При высоких вязкостях скорость затухания почти не зависит от вязкости и явно мономолекулярна. Малая остаточная температурная зависимость приписана энергии активации, которая в антрацене, где она наиболее явно заметна, достигает 400 кал/моль. При низкой вязкости затухание имеет характер процессов, определяемых диффузией, и предположительно объясняется участием тушащих примесей.

Подобные результаты получены Стивенсом и Уокером ³⁴⁷, которые использовали другой метод. Они измерили скорость затухания аннигиляционной замедленной флуоресценции ($k_{A3\Phi}$). Полагая, что она является результатом процесса триплет-триплетной аннигиляции ³⁴⁶ и что триплетное затухание экспоненциально, авторы показали, что в условиях, где прямое наблюдение фосфоресценции невозможно, для определения $k_{\rm T}$ может быть использовано соотношение $k_{A3\Phi} = 2k_{\rm T}$. При низких температурах (в жидких растворах) $k_{\rm T}$ приближалось к предельному значению $k_{\rm T}^0$, которое в двух случаях (пирен и 1,2-дибензантрацен) хорошо совпадает со значениями, полученными в жестких стеклах при 77° К.

Джексон и Ливингстон ¹⁵⁶ обнаружили, что время жизни триплетного антрацена в гексане не зависит от температуры в области от 30° до -70° С. Таким образом, стало очевидным, что в действительности при измерении опреде-

Таким образом, стало очевидным, что в действительности при измерении определяют не $k_{\rm T1}$, а $k_{\rm T1} + k_{\rm T.F.}$, причем $k_{\rm T.F.} > k_{\rm T1}$ и тупащий процесс ($k_{\rm T}$) становится псевдомономолекулярным при низких вязкостях. Это вызвало эксперименты, в которых особое внимание обращалось на удаление следов кислорода и очистку растворителей от примесей; постепенное усовершенствование техники эксперимента давало уменьшающиеся $k_{\rm T1}$. Очевидно, самые низкие значения ближе всего к истиным. Так, для антрацена приблизительно в хронологическом порядке получены следующие значения $k_{\rm T1}$; 3000^{284} , 1600^{219} , 350^{157} , 110^{142} , 75^{213} и $50~ce\kappa^{-1\,132}$. Используя химически обескислороженный раствор пиридина, Линшиц, Стил и Веал 213 получили даже более низкие значения к соростей, чем в растворах, тщательно обезгаженных традиционными методами. Совсем недавно Ливингстон и Ваа 220 получили 30 сек⁻¹ для автрацена и 0,40 сек⁻¹ для нафталина. Так как для антрацена в акриловом пластике при комнатной температуре $k_{\rm T1} \approx 38~ce\kappa^{-1}$ 238 , следует принять, что нижнее значение $k_{\rm T1}$, приведенное выше, действительно, представляет собой процесс первого порядка. Это заключение подтверждено также работами Джексона, Ливингстона и Пью 157 , которые не обнаружили никаких изменений значений $k_{\rm T1}$ для антрацена (350 сек⁻¹) в области в 3000 раз. Природа псевдомономолекулярных процессов тушения, ответственных за более высокие значения k_{r1} , еще не совсем ясна. В общем хорошее согласие получается при предположении, что ответственность несет добавочная примесь, содержащаяся в растворителе, хотя были выдвинуты возражения против единственности этого объяснения ²⁷⁷.

Стивенс и Уокер ³⁴⁷ определенно установили присутствие примеси тушителя в опытах с пиреном в жидком парафине и определили нижний предел концентрации тушителя в 2.10⁻⁷ *M*, другая оценка дает интервал концентраций от 10⁻⁴ ²⁷⁷ до 10⁻⁷ — 10⁻⁸ *M* ¹³². Кислород, по-видимому, является наиболее вероятным виновником, и известио, что он является эффективным тупителем триплетного состояния ³⁶⁵. Было показано, что концентрация кислорода 10⁻⁴ *M* тушит до половины интенсивность фосфоресценции \sim 10⁹ *M*⁻¹ *ce*^{κ -1} для антрацена ²¹⁹, ²⁷⁸, нафталина ²⁷⁶ и хлорофилла ²¹². Многие авторы считают, что проводимого ими обезгаживания достаточно для такого уменьшения концентраций кислорода, что наблюдаемое тушение нельзя объяснить его присутствием, однако не существует независимого аналитического метода измерения очень низких концентраций кислорода и не ясно, можно ли откачкой удалить растворенный кислород, особенно если учесть известную способность кислора образовывать комцлексы переноса заряда с ароматическими соединениями ³⁵⁵, ³⁷¹. Энергия активации диффузии, но в более вязких средах она стремится к значениям, меньшим предсказанных простой теорней диффузии ²²⁰.

В целом приведенные данные подтверждают, что наблюдающаяся в ряде случаев связь k_{τ_1} с диффузией является побочным явлением, возникающим из-за тушения примесью, природа которого еще точно не известна, а в некоторых случаях — из-за трицлет-триплетного взаимодействия. Этот вопрос не решен полностью, однако весьма возможно, что в определенных условиях, например там, где в электронных переходах активны медленные крутильные колебания, вклад в k_{τ_1} могут вносить прямые взаимодействия при соударениях и связь с броуновским вращением ²⁷⁷.

Кроме того, вклад в скорость триплетного затухания могут вносить члены $k_{\rm T2} [T]^2$ и $k_{\rm T3} [S] [T]$. Было показано, что, за исключением очень низких вязкостей ¹⁵⁷. ²¹¹, ²⁸⁴, T - T-тушащий процесс определяется диффузией и становится значительным только при высоких концентрациях или высоких интенсивностях света. Значение $k_{\rm T2}$ (при вязкостях ниже 1 сантипуаза) равно $(1 \div 2) \cdot 10^{10} \ M^{-1} ce\kappa^{-1}$ для антрацена ²⁸⁴ и $(1 \div 3) \times \times 10^9 \ M^{-1} ce\kappa^{-1}$ для хлорофилла ²¹². Тушение триплета молекулами основного состояния не наблюдалось в растворах ароматических углеводородов (для антрацена с $k_{\rm T3} < 10^6 \ M^{-1} ce\kappa^{-1} ^{213}$), но может быть существенным для растворов хлорофилла, хотя предполагают, что найденные ранее для него значения $10^7 - 10^8 \ M^{-1} ce\kappa^{-1} ^{212}$ несколько завышены ²¹³.

Доусон и Абрахамсон ⁶¹ считают, что высокое значение энергии активации триплетного тушения ретинска в глицерине ¹¹⁹ возникает из-за температурных изменений водородносвязанного комплекса «растворитель – ретинен», который, как они показали, имеет гораздо более низкие значения k_3 , чем свободный ретинен.

2. Триплетное затухание в растворе, катализируемое ионами металлов. Портер и Райт²⁸⁴ измерили константы скорости тушения триплета нафталина ионами металла в воде и этиленгликоле. Они обнаружили, что диамагнитные ионы не оказывают заметного влияния, тогда как все парамагнитные ионы тушат триплетное состояние, но с различной эффективностью, которая не связана явно с парамагнитной восприимчивостью. Они предложили механизм «катализированного сохранения спина», который отличен от более известного магнитного возмущения спина», который связи. Этот механизм предсказывает, что в процессе соударения, включающем молекулу или ион с мультиплетностью, большей, чем единица, будет разрешена синглеттриплетная интеркомбинация. Было показано, что с точки зрения стати-

331

стики все парамагнитные молекулы должны в равной степени эффективно тушить триплетные состояния. Наблюдаемые различия должны поэтому возникать из-за таких причин, как различная стабильность комплексов соударения и возможные стерические факторы.

Линшиц и Пеккаринен ²¹¹ отмечают, что константы тушения (антрацена) хлоридами меди, шкеля и кобальта составляют около $10^8 M^{-1} ces^{-1}$, тогда как $k_{\rm T,T}$ для иона марганца меньше на два порядка, а для хлоридов редкой земли уменьшается еще на один порядок величины. Добавление воды к растворам тетрагидрофурана снижает скорость тушения на два порядка. Подтверждая вывод Портера и Райта, они указывают, что некоторые диамагнитные тушители имеют скорости, сравнимые со скоростями тушения кислородом, и что соли переходных металлов являются эффективными тушителями флуоресценции, причем среди них опять аномально слаб MnCl₂. При рассмотрении тушения флуоресценции нельзя полностью исключить парамагнитное вляяние на скорость внутренней конверсии, но, по-видимому, оно весьма маловероятно (см. сноску¹⁷ в работе ²¹¹). Линшиц и Пеккаринен предлагают механизм переноса заряда, согласно которому различные состояния понных конфигураций комплекса могут создавать сильные колебания, облегчающие интеркомбинацию. Это подтверждается фактом, что сколебания, облегчающие иментрокобинацию. Это подтверждается и чи и сколебания, и придина и фенан-

3. Затухание триплетного состояния в газовой фазе. Дикун³⁸⁷ оценил, что триплет-возбужденные молекулы в царах фенантрена претерпевают $\sim 10^5$ соударений, прежде чем совершить переход, обратный интеркомбинационной конверсии (k_6), и излучить замедленную флуоресценцию, которая в этом эксперименте являлась единственным значительным путем дезактивации триплетов *).

Изучая триплетное состояние ароматических углеводородов в пара́х, Портер и Райт ²⁸² обнаружили, что в обычных условиях скорости интеркомбинационных процессов ($S^* \to T$ и $T \to S_0$) не зависят от давления.

Затухание паров нафталина и антрацена полностью может быть объяснено триплет-триплетным тушением второго порядка ²⁷⁸, которое, оказывается, представляет собой высокоэффективный процесс. Наблюдаемые значения $k_{\rm T2}$ близки к скоростям соударений ($\sim 10^{11}$ сек⁻¹) в условиях эксперимента. Тушение кислородом происходит со скоростью, составляющей 0,01 скорости соударений в этих условиях и, таким образом, почти так же эффективно, как в гексановом растворе ²⁸¹.

Б. Перенос энергии с участием триплетного состояния

1. Перена с возбуждения между молекулами — хорошо известное явление со времен тронного возбуждения между молекулами — хорошо известное явление со времен Ж. Перрена ²⁶⁸. Но ранние попытки установить существование межмолекулярного переноса триплетного возбуждения давали противоречивые результаты. Льюис, Липкин и Магель ²⁰⁷ нашли, что фосфоресценция флуоресцеина не чувствительна к концентрационному тушению. Феофилов⁴⁴⁵ обнаружил, что поляризация фосфоресценции нескольких красителей постоянна в течение всего времени затухания. С другой стороны, концентрационное тушение фосфоресценции красителей наблюдалось рядом советских авторов ⁴¹⁵, ⁴³³, ⁴⁴⁹. В качестве возможного механизма, объясняющего тушение металл-органических комплексов ³⁶⁰ и тушение фосфоресценции бензола йодбензолом, был предложен триплетный перенос.

Бесспорное доказательство существования межмолекулярного безызлучательного T — T-переноса было впервые дано Терениным и Ермо-

^{*)} В опытах Дикуна ⁸⁸⁷, ³⁸⁶ замедленное свечение ароматических углеводородов в пара́х, по нашему мнению, обусловлено аннигиляционной замедленной флуоресценцией, т. е. процессом, связанным с образованием синглетной возбужденной молекулы из двух триплетных, а не с обычным процессом замедленной флуоресценции. (Прим. ред.)

лаевым ⁴⁴¹ в 1952 г. и было с тех пор подтверждено и изучено в твердых стеклообразных растворах, жидкостях, пара́х и кристаллах.

Кроме тривиального случая реабсорбции испускания соседней молекулой, наиболее известным случаем межмолекулярного переноса энергии является процесс переноса синглетного возбуждения на большие расстояния (~40 Å). Такой тип переноса обсуждали Ф. Перрен ²⁶⁷, Фёрстер ¹⁰⁰, ^{101, 103} и Декстер ⁶³. Этот процесс можно рассматривать как связь оптических переходов молекул доноров и акцепторов, обусловливающую одновременную безызлучательную дезактивацию донора и возбуждение акцептора.

Вероятность переноса зависит от выражения (см. ¹⁰³ для краткого ознакомления), содержащего интеграл

$$\int_{0}^{\infty} f_{\mathcal{A}}(\mathbf{v}) \, \varepsilon_{a}(\mathbf{v}) \, d\mathbf{v},$$

где $f_{\pi}(v)$ — спектральное распределение люминесценции донора и $\varepsilon_a(v)$ — коэффициент поглощения акцептора. Таким образом, вероятность переноса тем больше, чем сильнее перекрываются спектры донора и акцептора.

Константа скорости переноса энергии возбуждения может быть записана следующим образом:

$$k_{\mathrm{g}\to\mathrm{a}} = \frac{1}{\tau_{\mathrm{g}}} \left(\frac{R_0}{R}\right)^6,$$

где $\tau_{\mu} = q_{\phi_{\Pi,\Pi}} \tau_{\Pi}^{\circ}$, τ_{π} и $q_{\phi_{\Pi,\Pi}}$ — время жизни и квантовый выход молекул донора в отсутствие акцептора, τ_{Π}° — их естественное время жизни, R_0 — критическое расстояние между донором и акцептором, на котором одинаково вероятны перенос и спонтанное затухание. Однако вряд ли экспериментально полученные значения R_0 имеют такой же смысл. Расхождение связано главным образом с влиянием неоднородности распределения активных молекул и частично с необходимостью учета обменных и мультипольных членов (см. ниже), которыми обычно пренебрегают.

Если переход в доноре запрещен по спину, то при интенсивных переходах в акцепторе, большом перекрытии и высокой эффективности заселения триплетного уровня донора возможен эффективный перенос по этому механизму. В этом случае медленная скорость переноса компенсируется большим излучательным временем жизни донора. Примеры межмолекулярного $T \rightarrow S^*$ -переноса даны Ермолаевым и Свешниковой ^{405, 406}, Корсунским и Файдышем ⁴¹⁰а и Беннетом, Швенкером и Келлогом ^{18, 182}. Связь разрешенных переходов донора с запрещенными полосами акцептора не может быть эффективной, и прямой межмолекулярный $S^* \rightarrow T$ -перенос не наблюдался.

Если переходы и в доноре, и в акцепторе запрещены по спину, кулоновский член (ответственный за дальний перенос) матричного элемента в выражении для вероятности перехода выпадает. Главным оставшимся членом является обменный интеграл, который чувствителен к перекрытию электронных облаков обеих молекул. Таким образом, ожидаегся, что вероятность переноса будет чувствительна к относительной ориентации донорно-акцепторной пары и при некоторой конфигурации должна иметь максимальные значения. Рой и Эль-Сайед ³¹⁰, используя несколько измененный метод фотоселекции — «фотоселективную сенсибилизацию» ³¹¹, показали, что, как и ожидалось, конфигурация донорно-акцепторной пары для максимума триплет-триплетного переноса в жесткой среде соответствует максимальному перекрытию электронных оболочек. В случаях, когда возможно образование комплексов переноса заряда, максимальная скорость переноса соответствует конфигурации, ожидаемой для комплекса переноса заряда ³¹¹. Обменное взаимодействие падает с расстоянием экспоненциально, т. е. гораздо быстрее, чем дипольное взаимодействие ($1/R^6$), но может распространяться достаточно далеко, и при этом, когда два триплетных уровня энергетически близки и полный спин сохраняется ²⁴⁷, осуществляется эффективный перенос триплетного возбуждения.

Робинсон и Фрош³⁰¹ подчеркивают важность виртуальных состояний среды для переноса возбуждения, особенно когда нижние электрон-



Рис. 7. Схема энергетических уровней для опытов по излучению смешанных кристаллов.

В каждом случае уровни примеси-акцептора расположены слева от штриховых линий. Случай а) соответствует нафталину в бензофение, случай б) — хризену в нафталине.

ные состояния молекул растворителя и электронные состояния возбуждения молекул расположены близко. Это имеет место во многих экспериментах со смешанными кристаллами. Сигель и Джудекис, однако, пытались сопоставить эффективность триплет-триплетного переноса в различных бинарных ароматических системах с расстояниями между нижними триплетными уровнями растворенных молекул и жестких стеклообразных растворителей (использовались насыщенные И ненасыщенные стекла) и не обнаружили никакой зависимости эффективности переноса от расстояния между триплетными уровнями растворенных молекул и растворителя для значений $\Delta E > 1000 \ cm^{-1}$ 327.

2. Сенсибилизованная фосфоресценция в твердых растворах. Межмолекулярный перенос T - T-возбуждения наиболее убедительно продемонстрирован в системах, где S_1 - и T_1 -уровни донора лежат между аналогичными уровнями акцеп-

тора, что выполняется для комбинации бензофенон – нафталин (см. рис. 7, *а*), которые Теренин и Ермолаев ⁴⁴¹ использовали при первоначальном изучении сенсибилизованной фосфоресценции.

Возбуждение жестких стеклообразных двухкомпонентных растворов светом, поглощаемым только бензофеноном, приводит к излучению фосфоресценции нафталина с обычным временем жизни. Ермолаев ^{392-395, 399, 400, 404, 408} изучил T - T-перенос на большой серии комбинаций донор + акцептор и опубликовал по этому вопросу полный обзор ⁴⁰². Как и предсказывает механизм обменного резонанса, область взаимодействий гораздо меньше, чем для диполь-дипольного переноса. На примере 23 различных систем было показано, что R_0 имеет порядок 11—14 Å ³⁹⁹. Дальнейшим подтверждением обменного, а не диполь-дипольного механизма этого явления было обнаружение ^{395, 408} нечувствительности эффективности триплет-триплетного переноса к 1000-кратному изменению интенсивности $T_1 \leftarrow S_0$ -перехода в акцепторах (в ряду нафталин и его галогенироизводные).

Ермолаев определил величину $\gamma = q_{c.\phi.a}/(q_{\pi}^{0} - q_{\pi})$ как квантовый выход сенсибилизованной фосфоресценции, где q_{π} и $q_{c.\phi.a}$ — квантовые выходы фосфоресценции донора и акцептора при наличии T - T-переноса.

у может быть вычислено графически из соответствующих спектров 402 или определено непосредственно измерением отношения квантовых выходов q_{с.ф.а}/q_п, которое чувствительно к концентрации акцептора и не чувствительно к концентрации донора ^{393, 395, 408} и q_{π}^0/q_{π}^*):

$$\gamma = \frac{q_{c.\phi.a}}{q_{\pi}^{o} - q_{\pi}} = \frac{q_{c.\phi.a}}{q_{\pi}} \frac{1}{q_{\pi}^{o}/q_{\pi} - 1} \cdot$$

Значения у для нескольких систем, изученных Ермолаевым 399, даны в табл. VI. Соответствие с выходом фосфоресценции акцептора очевидно.

Таблица VI

Донор Акцептор	Бензо- фенон	Фенант- рен	Бензаль- дегид	М-йод- бенз- альдегид
Нафталин α-Cl-нафталин α-Br-нафталин	$0,07 \\ 0,12 \\ 0,20$	$0,30 \\ 0,73 \\ 1,00$	$0,13 \\ 0,22 \\ 0,27$	0,11 0,30

В более сложных молекулах, таких, как несимметричные ароматические кетоны, возможен также внутримолекулярный перенос триплетного возбуждения. Ермолаев и Теренин 408 исследовали ряд соединений, из которых типичными являются фенилнафтилкетон и фенилдифенилкетон, фосфоресценция которых характеризует ту часть молекулы, триплетный уровень которой в этом случае ниже, чем у нафталина или дифенила. Время жизни этих соединений, однако, короче, чем у свободных углеводородов. Аналогично люминесцентные свойства соединения Ph -- CO ---Ph — CH₂ Naphth. более похожи на свойства а-метилнафталина, чем на 4-метилбензофенона 199,196.

В парамагнитных резонансных экспериментах де Гроота и Ван-дер-Ваальса¹²¹ был продемонстрированвнутримолекулярный перенос в триптицене и трибензтриптицене.

3. Сенсибилизованная люминесценция в жидких растворах. Бекстрём и Сандрос¹³ представили фотохимические доказательства межмолекулярного Т — Т-переноса в жидком растворе. При последующем изучении 14 они обнаружили, что бензофенон может эффективно сенсибилизовать фосфоресценцию диацетила. При этом никакой флуоресценции диацетила обнаружено не было, несмотря на то, что и S*-, и Т-уровни этой молекулы ниже триплетного уровня бензофенона. Следует указать, что интеркомбинационная конверсия в бензофеноне, вероятно, полная.

В жидкостях или парах перенос может часто происходить до установления термодинамического равновесия между возбужденной молекулой и средой **). В этом случае формула, описывающая обменно-резонансный перенос, не будет справедлива ¹⁰³ и измерения R₀ теряют физический смысл. Очевидна также зависимость эффективности переноса от разности энергий между двумя триплетными уровнями. Сандрос и Бекстрём ³¹³ измерили скорости тушения диацетила различными тушитев 21 случае. Было обнаружено, что измеренные константы лями

^{*)} В оригинале обзора Лоуэра и Эль-Сайеда в следующей далсе формуле опе-

чатка. (Прим. ped.) **) Это утверждение авторов применимо только к пара́м; в жидких растворах термодинамическое равновесие между возбужденной молекулой (тем более долгоживущей триплетной) и средой устанавливается очень быстро. (Прим. ред.)

скоростей тушения растут с увеличением разности между триплетными уровнями донора ($E_{\rm T} = 19~700~cm^{-1}$ для диацетила) и акцептора (тупителя) *). У тупителей, имеющих триплетный уровень ниже 17 000 см⁻¹. скорость тушения определяется диффузией и каждое соударение приводит к тушению.

Аналогичные результаты получены Портером и Уилкинсоном²⁷⁹. которые непосредственно измерили концентрацию триплетных акцепторов. Липский 216 изучал триплетный перенос от бензола к диацетилу в циклогексановых растворах и нашел десятикратное увеличение отношения $q_{\phi o c \phi}/q_{\phi \pi}$ диацетила в случае переноса.

В пара́х был продемонстрирован T — T-перенос. Дюбуа 68 использовал бензофенон для сенсибилизации фосфоресценции паров диацетила и обнаружил, что процесс контролируется диффузией. Ишикава и Нойес 152 установили, что диацетил сильно тушит флуоресценцию паров бензола. При этом одновременно растет его выход фосфоресценции. Наблюдался триплетный перенос к парам диацетила от З-метил-2-бутанона ³⁶³, ацетона ¹³⁰, 2-пентанона ³⁵⁸ и гексафторацетона ²⁹.

Недавно Баумик и Эль-Сайед 20, 81 продемонстрировали сенсибилизацию излучения хелатов редкоземельных ионов в растворе триплетвозбужденными ароматическими молекулами. Эти авторы показали, что начальный перенос от ароматической молекулы контролируется диффузией, и предложили следующий механизм:

межмолекулярно $T_{xenar} \xrightarrow{\text{внутримолекулярно}}$ Ион $\xrightarrow{P. 3.}$ Испускание. T_{π}

Контролируемый диффузией перенос от триплетных доноров к редкоземельным ионам в растворах также был продемонстрирован в работах ^{20, 131}. Кросби и сотрудники 54, 365 первоначально предполагали, что внутримолекулярно сенсибилизованное испускание редкой земли, полученное прямым возбуждением хелатов, представляет собой перенос возбуждения с триплетного уровня лиганда на соответствующий уровень редкой земли, однако Клейнерман¹⁸⁵ недавно указал, что результаты Кросби не исключают перенос из синглетного состояния лиганда. Баумик и Эль-Сайед²¹ обнаружили, что добавление вещества, способного тушить триплетный уровень лиганда, но не уровень свободного иона редкой земли, вызывает тущение испускания иона, не изменяя его времени жизни. Это подтверждает первоначальную гипотезу о переносе по триплетному механизму. Показано, что скорость внутримолекулярного переноса энергии от лиганда к иону 1010 сек-1 21.

В. Триплет-триплетная аннигиляция. Замедленная флуоресценция

Термин «замедленная флуоресценция» (ЗФ) применялся к ряду излучений различного происхождения (а-фосфоресценция, люминесценция рекомбинации радикалов и т. д.), которые спектрально тождественны с нормальной $S_1 \to S_0$ -флуоресценцией, но имеют время жизни от миллисекунд до секунд. Сейчас этот термин в основном используют для обозначения флуоресценции, возникающей в результате двухфотонного или экситонного процесса $T + T \rightarrow S_1 + S_0$, $S_1 \rightarrow S_0 + hv$ **). Эта схема была предложена Паркером и Хэтчардом ²⁶³, которые обнаружили, что

^{*)} В последней работе Сандрос ³¹³а показал, что падение измеряемой константы скорости тушения при приближении триплетного уровня акцептора к уровню донора часто вызвано влиянием обратного переноса. (Прим. ред.) **) При переводе мы употребляем, с нашей точки зрения, более удачный тер-

мин — «аннигиляционная замедленная флуоресценция» (АЗФ). (Прим. ред.)

интенсивность АЗФ в жидких растворах антрацена и фенантрена меняется пропорционально квадрату интенсивности поглощенного света. Эти результаты были подтверждены Стивенсом и Уокером ³⁴⁷, которые исследовали кинетику АЗФ и фосфоресценции в растворах аценафтена, пирена, 1,2-бензантрацена и флуорантена в области температур от 300 до 210° К. Недавно обзор по этому вопросу был опубликован Паркером ²⁶⁰.

Несколько лет назад Уильямс ³⁶⁶ обнаружил АЗФ в пара́х антрацена, перилена, фенантрена и пирена *). Зависимость интенсивности АЗФ от давления носит бимолекулярный характер, и он приписал АЗФ испусканию возбужденной синглетной молекулы, возникающей при разрушении долгоживущего димера (эксимера). Справедливо ли это объяснение или эффект вызван триплет-триплетной аннигиляцией, в настоящее время точно не установлено. Азуми и Мак-Глинн наблюдали АЗФ в жестких стеклообразных растворах нафталина, фенантрена, гексагелицена ¹⁰, трифенилена ¹¹ и пирена ¹². Им не удалось наблюдать ее у растворов антрацена, 1,2-бензантрацена и хризена ¹⁰. Высокие концентрации и чувствительность эксперимента к растворителю делают возможным объяснение наблюдаемого испускания выпадением микрокристаллов. АЗФ была обнаружена в кристаллах нафталина ²⁵, ³³⁹, где она обусловлена следами примеси β-метилнафталина ³⁴⁴.

Данная выше упрощенная схема предсказывает, что АЗФ должна затухать в два раза быстрее, чем фосфоресценция 263, но скорости затухания, наблюдаемые в твердых растворах, несколько больше ожидаемых. Штернлихт, Ниман и Робинсон 344 детально обсудили кинетику триплетной аннигиляции в кристаллах и предсказали два предельных типа поведения, соответствующих высоким и низким концентрациям примесиловушки в матрице кристалла. В случае С6Н6 в С6D6 авторы приводят эти две концентрации соответственно как 5% и 1%. Только при низких концентрациях $k_{A3\Phi} = 2k_{\phi oc\phi}$ по мере роста концентрации [T] (например, при увеличении интенсивности света) и фосфоресценция, и замедленная флуоресценция должны становиться неэкспоненциальными, интенсивность фосфоресценции будет линейно зависеть от числа поглощенных квантов, а замедленной флуоресценции — как квадратный корень. Промежуточными продуктами триплет-триплетной аннигиляции предположительно являются эксимеры 352. Этот термин введен для обозначения возбужденных димеров или комплексов, обозначаемых [$S + S^*$]. Фёрстер и Каспер 102 впервые продемонстрировали существование эксимеров в растворах пирена. Эксимеры ответственны за появление широких бесструктурных полос флуоресценции, которые возникают при более низких энергиях, чем нормальная флуоресценция этих и многих других молекул при высоких концентрациях. При благоприятных условиях можно наблюдать аннигиляционную замедленную флуоресценцию эксимеров (АЗФЭ). Стивенс и Хаттон ³⁴⁶ обнаружили испускание этого типа в жидких растворах пирена и заметили, что оно чувствительно к тушению кислородом. Можно рассмотреть два механизма возникновения АЗФЭ в жидких растворах в зависимости от того, образуют ли два взаимодействующих триплета непосредственно эксимер²⁶⁴, или сначала создают возбужденный мономер³⁵⁴. Биркс²⁴ и Смит и Мак-Глинн³³⁶ показали, что оба процесса идут в жидких растворах, однако первый преобладает при низких вязкостях:

$$2T \longrightarrow [S+S]^* \xrightarrow{2S_0 + 3\Phi \ni} S^* + S_0 \longrightarrow 2S_0 + 3\Phi,$$

$$2T \longrightarrow S^* + S_0 \xrightarrow{2S_0 + 3\Phi} [S+S]^* \longrightarrow 2S_0 + 3\Phi \Im.$$

10 уфн, т. 94, вып. 2

^{*)} За восемь лет до Уильямса ³⁶⁶ замедленная флуоресценция аннигиляционного типа в пара́х ряда ароматических углеводородов была обнаружена и исследована Дикуном ³⁸⁷, ³⁸⁶. (Прим. ред.)

Они нашли, что интенсивности АЗФ и АЗФЭ пиреновых растворов изменяются пропорционально квадрату интенсивности фосфоресценции в условиях, когда последнюю можно измерить. Времена жизни обоих излучений составляют половину времени жизни фосфоресценции. Флуоресценция эксимеров и АЗФЭ также наблюдалась в кристаллах пирена ³³⁶. АЗФЭ в этом случае меняется пропорционально интенсивности возбуждающего света, что предсказано ³⁴⁴ для высоких концентраций. Более ранние работы ⁴ по АЗФЭ жестких стеклообразных растворов пирена были ошибочными, так как изучались микрокристаллы, выпадавшие из растворителя. В кристаллах, где АЗФ возникает, по-видимому, благодаря триплетному переносу на больших расстояниях и аннигиляции ³⁴⁴, приведенная выше схема не имеет смысла, если молекулярная диффузия идет медленно. Если кристаллическая структура благоприятствует взаимодействию димеров (как в пирене ^{141, 350}), то в излучении будет преобладать АЗФЭ.

Стивенс, Хаттон и Портер ³⁵¹ обнаружили АЗФ антрацена, присутствующего в качестве примеси в пара́х фенантрена. Паркер и Хэтчард ²⁶³ провели дальнейщее исследование сенсибилизованной АЗФ в растворах антрацена и фенантрена. Такое же явление наблюдали в смешанных кристаллах. Паркер и Хэтчард ^{263а} отмечали также возможность получить испускание более

Паркер и Хэтчард ^{263а} отмечали также возможность получить испускание более коротких длин воли, чем возбуждающий свет, использовав донор для сенсибилизации АЗФ в акцепторе, имеющем более высокий S_4 и более низкий T, чем донор. Они продемонстрировали сенсибилизованную антистоксову АЗФ на двух системах растворов, используя фенантрен-нафталин и профлавин-антрацен в качестве донорно-акцепторных пар в этаноле при комнатной температуре, Мюель ²⁴² наблюдал подобную люминесценцию, при которой возбуждались светом $\lambda > 5000$ Å аурамин, флуоресцени и другие красители и наблюдалась АЗФ 3,4-бензпирена в области 4000—4600 Å *).

Г. Перенос триплетного возбуждения в кристаллах

1. Триплетные экситоны. Понятие экситона в органических молекулярных кристаллах, развитое Давыдовым ³⁸⁵ и примененное к кристаллам ароматических углеводородов Крэйгом и др. ^{53, 226}, успешно объяснило спектроскопическое поведение синглетных возбужденных состояний этих систем. Наличие миграции триплетного возбуждения в жестких средах поставило вопрос, применим ли формализм экситонных зон к переносу триплетной энергии в кристаллах. На этот вопрос можно ответить утвердительно теоретически, если вычисления предсказывают достаточно большие значения энергий межмолекулярного взаимодействия (между триплет-возбужденными молекулами), а экспериментально, если может быть продемонстрирована диффузия возбуждения на большие расстояния, имеющая свойства, согласующиеся с движением экситона, или если удается наблюдать давыдовское расщепление в $T_1 \leftrightarrow S_0$ -поглощении чистого монокристалла.

Применение концепции экситона требует взаимодействия соседних молекул в кристалле друг с другом, по крайней мере вдоль одного направления. В синглетной системе главный вклад в это взаимодействие дает кулоновский (диполь-дипольный) и более высокие (мультипольные) члены, и, действительно, в некоторых случаях достигается прекрасное согласие с экспериментальными результатами посредством чисто классических вычислений, исходящих из дипольного разложения. Однако в случае триплет-возбужденных молекул, кулоновские члены исчезают, и первоначально считалось ³⁴³, что остающиеся электронно-обменные члены слишком малы, чтобы давать значительные ширины зон триплетного экситона.

^{*)} В оригинале обзора допущена неточность. (Прим. ред.)

Очень скоро, однако, ряд экспериментов продемонстрировал миграцию триплетной энергии между молекулами, введенными в малых концентрациях в молекулярные кристаллы. Эксперименты группы Робинсона 86, 247, 248, 344 по сенсибилизованной фосфоресценции позволили объяснить характер миграции по молекулам, введенным в молекулярный кристалл, и дать оценку матричного элемента триплетного взаимодействия, который оказался гораздо больше, чем предполагалось. Хохштрассер 134, изучая испускание, продемонстрировал высокую эффективность триплетной миграции в кристаллах бензофенона, а опыты по магнитному резонансу Брэндона, Джеркина и Хатчисона³² показали, что триплетный перенос в кристаллах дифенила (как основы) совершенно определенно является процессом переноса на большое расстояние, а не результатом образования комплекса или случайного наложения молекул донора и акцептора. И, наконец, Кеплер, Карис, Авакян и Абрамсон ¹⁸⁴ нашли, что опыты по бимолекулярной замедленной флуоресценции в кристаллическом антрацене могут быть объяснены на основе механизма аннигиляции триплетных экситонов с константой скорости аннигиляции 2.10-11 cm³cek⁻¹.

Последующие вычисления энергии электронного обмена показали 178, 247, что использование более подходящих базисных волновых функций (самосогласованных функций вместо простых орбиталей Слейтера) привело к менее быстрому падению обменных членов с расстоянием. Джортнер, Райс, Кац и Чой 159 недавно опубликовали превосходное обсуждение триплетных экситонов в молекулярных кристаллах и вычислили интегралы взаимодействия, структуру экситонных зон и давыдовское расщепление для кристаллов нафталина, антрацена и дифенила. Они обсудили механизм распространения экситона по кристаллу. Взаимодействия между соседними молекулами имеют такую величину (5—10 см⁻¹), которая делает скорость миграции экситона близкой к частоте межмолекулярных колебаний решетки, что приводит к тому, что рассеяние на фононах решетки ограничивает скорость движения экситонов. Синг и др. ³³¹, наоборот, считают, что рассеяние экситонов на фононах не играет существенной роли, так как не удалось наблюдать термическую активацию диффузии экситона (важная для модели «скачков» Джортнера ^{158, 159}).

Вычислено ¹⁵⁹, что электронно-обменный вклад в давыдовское расщепление нижнего триплетного состояния нафталина и антрацена составляет $30-40 \ cm^{-1}$. Действительные расщепления отдельных электронноколебательных полос составляют $\frac{1}{4} \div \frac{1}{5}$ этих значений, что соответствует приближению слабой связи ³³⁰. Авторы показывают, что конфигурационное взаимодействие между нейтральными экситонными состояниями и экситонными состояниями переноса заряда ³⁹ должно увеличивать скорость миграции экситона и, таким образом, длину диффузии. Для скорости триплет-триплетной аннигиляции экситонов в антрацене было предсказано значение $10^{-10}-10^{-11} \ cm^3 ce\kappa^{-1}$, что великолепно согласуется с экспериментальными результатами ¹²⁴, ¹⁸⁴.

Авакян и Меррифилд ⁷ провели прямые измерения длины диффузии триплетного экситона в кристалле антрацена. Их значения (10 ± 5)· 10^4 Å находятся в хорошем соответствии с вычисленными значениями 8· 10^4 А ^{158, 159}. Экспериментальные наблюдения давыдовского расщепления в синглет-триплетном поглощении еще не проведены *).

^{*)} Недавно в работе Хэнсона и Робинсона ¹²⁸ измерено давыдовское расщепление гля *Т*— *S*-перехода в кристалле нафталина, которое находится в удовлетворительном согласии с рассчитанным в работе ¹⁵⁹. (*Прим. ред.*)

2. О пыты с о смешанными кристаллами. Перенос возбуждения в кристаллах не отличается существенно от переноса в растворах. Помимо влияния на движение экситона порядка симметрии и правил отбора, главное различие, которое и проявляется экспериментально, возникает из-за высокой концентрации молекул в кристалле и в большинстве случаев малой энергетической разности между нижними электронными состояниями растворителя и растворенного вещества в смешанных кристаллах, которые представляют наибольший интерес.

Разумным подбором веществ «основы» и «примеси» можно создать системы, в которых S_1 - и T_1 -уровни двух типов молекул имеют определенное энергетическое соотношение друг с другом. Селективное возбуждение основы или примеси и точное измерение соответствующей интенсивности может дать по крайней мере предельные данные для скоростей различных возможных внутренних фотопроцессов ¹³⁶. Из нескольких энергетических схем, изображенных на рис. 7, схема, приведенная на рис. 7, а для нафталина в кристалле бензофенона, наиболее изучена. Када́, Курпон, Лоше́ и Руссе́ ³⁷ обнаружили в этой системе сенсибилизованную фосфоресценцию. Исследовав широкую область соотношений концентраций нафталин — бензофенон, они не нашли фактов, свидетельствующих об образовании комплексов.

Эль-Сайед, Воук и Робинсон ⁸⁶ показали, что миграция триплетного возбуждения в кристаллах более эффективна, чем синглетный перенос. Они обнаружили, что перенос триплетной энергии в нафталине- d_8 , активированном нафталином- h_8 , происходит не только по уровням основы $C_{10}D_8$, но также путем туннелирования на большие расстояния между центрами $C_{10}H_8$ и центрами примесей с низкой концентрацией (свечение последних и наблюдалось) за время короче 2,6 сек (время жизни фосфоресценции $C_{10}H_8$). Процесс туннелирования усиливается с ростом температуры или концентрации примеси. Между синглетными уровнями $C_{10}H_8$ и центрами примеси никакого туннелирования не наблюдается.

Ниман и Робинсон 247 провели эксперименты на кристаллах бензола-d_в, содержащих примеси C₆H₅D и C₆H₆. Триплетные уровни этих молекул соответственно на 170 и 200 с m^{-1} ниже, чем уровень $\hat{C}_6 D_6$, и при низкой температуре испускание будет происходить только из молекул примесей. Если не происходит переноса от одной введенной в кристалл молекулы к другой, то относительная доля испускания двух примесных молекул СеН-D и СеНе должна зависеть от их относительных концентраций. Было показано, что это справедливо для флуоресценции, но не для фосфоресценции, где преобладает испускание С₆Н₆ в соотношении 10:1, при концентрации обсих примесей 0,4%. Эти результаты имеют большое значение, так как они демонстрируют более высокую скорость миграции триплетного возбуждения по сравнению с синглетным в определенных условиях. В этом случае за время жизни триплетного состояния может осуществляться перенос приблизительно по десяти молекулам основы. Это означает, что взаимодействие, ответственное за триплетный перенос (в частности β — матричный элемент переноса возбуждения для 0-0-уровня нижнего триплетного состояния), гораздо больше, чем оценено 301, и фактически может быть столь же велико, как и для синглетного переноса. Ниман и Робинсон ²⁴⁷ оденивают $\beta = 1 \ cm^{-1}$ для кристаллического бензола (разумными являются значения β от 1 до 50 с m^{-1}), тогда как для синглетного переноса $eta = 1 - 10^{-4}$. Однако, так как триплетное излучательное время много больше, степень переноса возбуждения за время жизни (эффективность переноса) должна быть больше для триплетов, чем для синглетов в 104-108 раз.

Высокая эффективность триплетной миграции в системе нафталин — бензофеном подчеркнута в работе Хохштрассера ¹³⁴. В этой системе фосфоресцирует только нафталин вплоть до тех пор, пока его концентрация не становится меньше 10^{-5} моль⁻¹, т. е. на порядок значений ниже предельных концентраций, обычно применяемых в аналогичных экспериментах по переносу синглетной энергии *). Интенсивность фосфоресценции нафталина не зависит от температуры между 77 и 300° К, несмотря на 100-кратное уменьшение интенсивности фосфоресценции (и, по-видимому, триплетного времени жизни) чистого крысталла бензофенона при нагревании его до комнатной температуры. Если время жизни в триплетном состоянии бензофенона снижается от 10^{-2} до 10^{-4} сек при нагревании и только одна молекула из 10^5 молекул (примеси) может испускать, то неизменная интенсивность фосфоресценции указывает на то, что скорость триплетной миграции составляет по крайней мере 10^9 сек⁻¹. Другие экспериментальные результаты дают даже еще более высокое значение 10^{10} сек⁻¹ 134</sup>. Подобное отсутствие температурного эффекта было замечено в другой работе, где в качестве добавки взяты хризеи, пирен и антрацен ¹³⁸. Хотя флуоресцентный уровень этих молекул лежит ниже возбужденного синглетного состояния бензофенона, никакой фосфорести (~ 10^{10} сек⁻¹) конверсии в триплетное состояние и высокого квантового выхода фосфоресценции бензофенона.

Изучение полного испускания в смешанных кристаллах, соответствующих схеме на рис. 7, позволяет сравнить сенсибилизованную флуоресценцию и фосфоресценцию добавки и, следовательно, относительные скорости миграции синглетного и триплетного

возбуждений. Например, отношение $\frac{q_{\phi o c \phi}}{q_{d p \pi}}$ для 1,2-бензантрацена в ЭПА равно только

10⁻³ ²²², а в случае сенсибилизации бензофеноном — приблизительно 1 : 1 ¹³⁵. Подобным образом Хохштрассер и Хантер ¹³⁷ заметили рост отношения выходов фосфоресценции и флуоресценции хризена (в нафталине), когда свет поглощается только основой, по сравнению с отношением, получаемым при прямом возбуждении хризена в решетке основы. Это показывает, что основа не активна в возмущении процесса интеркомбинационной конверсии в примеси.

Свободная миграция триплетного возбуждения при высоких концентрациях должна приводить к частым «столкновениям» триплетных экситонов и, следовательно, к триплетной апнигиляции и аннигиляционной замедленной флуоресценции чистых кристаллов и смешанных кристаллов с высокой концентрацией добавки. Эти процессы обсуждаются в следующем разделе, здесь же достаточно упомянуть, что Штернлихт, Нимаи и Робинсон ³⁴⁴ предсказывают, что условия для триплетной аннигиляции в чистых углеводородных кристаллах крайне благоприятны. Хорошо известно, что многие чистые органические кристаллы фосфоресцируют очень слабо, если вообще фосфоресцируют; например. отношение выходов фосфоресценции и флуоресценции трифенилска в кристаллах снижается приблительно до 2% по сравнению с его значением в жестких стеклообразных растворах ¹⁴¹. Фосфоресценция кристаллов нафталина (или β-метилнафатилина), фенантрена и хризена ²⁵⁵ также очень слаба. Во всех этих случаях возникают серьезные сомнения, действительно ли наблюдаемое испускание является излучением исследуемого вещества? Штернлихт, Ниман и Робинсон ³⁴⁴ и нафталине ⁸⁶ оказалось невозможным обпаружить какую-либо фосфоресценцию, связанную с этими молекулами.

Хотя вопрос о фосфоресценции «чистых ароматических углеводородных кристаллов» остается открытым, имеется мало сомнений в том, что истинная фосфоресценция реально наблюдается в кристаллах ароматических карбонильных углеводородов, например в бензофеноне, бензальдегиде и флуореноне. Помимо того, что у пих короткое время жизни фосфоресценции, их триплетные состояния характеризуются значительной локализацией возбуждения в области карбонильной группы. Остаток молекулы изолирует триплетное состояние от взаимодействия с другими триплетами. Уменьшение взаимодействия является большим препятствием для триплетной аннигиляции, чем для переноса, что приводит к увеличению выхода фосфоресценции кристалла.

3. Возбуждение высокоинтенсивными длинноволновыми источниками. Бифотонное возбуждение голубой флуоресценции красным светом было впервые продемонстрировано на органических кристаллах Петиколасом, Голдбороу и Рикхофом²⁷¹, которые использовали в качестве возбуждающего источника лазер. Подобные результаты были получены Сингом и Стойчевым ³³²; эти авторы не смогли

^{*)} Изучению эффективности миграции триплетной энергии в кристаллах бензофенон — нафталин посвящена работа ^{428а}. (Прим. ped.)

зарегистрировать какую-нибудь S — Т-абсорбцию в антрацене на частоте лазера и обнаружили, что флуоресценция следует за пичками лазерной вспышки без какой-либо заметной задержки. Петиколас и Рикхоф 272 подтвердили отсутствие задержки во флуоресценции кристалла антрацена и описали аналогичное излучение растворов антрацена, фенантрена и бензпирена. В последнем случае не было замечено зависимости времени жизни флуоресценции от концентрации. Кеплер, Карис, Авакян и Абрамсон 184 также зарегистрировали флуоресценцию кристаллического антрацена при лазерном возбуждении и впоследствии при возбуждении красным светом ксеноновой дуговой лампы ⁶, но их результаты указывали на то, что возбуждение происходит при прямом S — Т-поглощении в антрацене, сопровождаемом триплет-триплетной аннигиляцией и замедленной флуоресценцией; действительно, они измерили S — T-спектр возбуждения антрацена, меняя длину волны красного света. В их эксперименте с лазером на осциллограммах ясно видно, что около 10% флуоресценции испускается после прекращения лазерного импульса. Из этих и более поздних экспериментов 124, 362 следует, что возбуждение красным светом может привести как к прямому однофотонному возбуждению триплетного состояния (с последующей триплет-триплетной аннигиляцией и замедленной флуоресценцией), так и к двухфотонному поглощению, которое переводит молекулу в первое синглетное возбужденное состояние и сопровождается нормальной флуоресценцией. Последовательный двухфотонный процесс, в котором одна триплет-возбужденная молекула поглощает другой фотон, маловероятен в кристаллах антрацена и нафталина ³⁶². Стойчев и сотрудники ³³¹ и Сильвер и Цален ³²⁸ показали, что двухфотонное поглощение в синглетное возбужденное состояние может сопровождаться интеркомбинационной конверсией в триплетное состояние и появлением триплетного экситона. Взаимодействие двух из этих триплетов создает новый возбужденный синглет. Возникающая в результате аннигиляционная замедленная флуоресценция зависит уже от четвертой степени интенсивности возбуждающего света.

Недавно появился обширный обзор и обсуждение создаваемого лазером возбуждения кристалла антрацена ³³¹. В нем обобщены результаты многих экспериментов по влиянию интенсивности и длины волны возбуждения, температуры и чистоты кристалла на нормальную и замедленную флуоресценцию. Предполагается, что двухфотонная абсорбция происходит на высокий электронно-колебательный уровень ¹L_a (¹B_{2u})-состояния антрацена, а не на (возможно, несуществующее) электронное состояние симметрии ¹Ag, как первоначально предполагалось. Частота используемого лазера была на 350 см⁻¹ ниже частоты S — Т-поглощения, и поэтому замедленная флуоресценция, зависящая от I^2 (которая преобладает при низкой интенсивности возбуждения, где двухфотонное поглощение менее важно), указывает на существование энергии активации того же порядка величины. Было сделано очень интересное наблюдение, что аннигиляционная замедленная флуоресценция, возбужденная второй гармоникой лазера (что соответствует прямому возбуждению ${}^{1}L_{a}$ -полосы антрацена), указывает на существование в два раза большей энергии активации. Предполагается, что происходит процесс «обратной аннигиляции» одного возбужденного синглетного состояния, который создает два триплетных экситона.

Очень важен вопрос, на который еще нет удовлетворительного ответа: если миграция триплетного экситона — быстрый и эффективный процесс, то почему аннигиляционная *T* — *Т*-флуоресценция является вообще замедленным процессом? Штернлихт, Ниман и Робинсон ³⁴⁵ предполагают, что триплетная аннигиляция в очень чистых или очень грязных

кристаллах должна приводить к быстрой флуоресценции, пропорциональной первой, а не второй степени интенсивности возбуждения. Они полагают, что зависимость аннигиляционной замедленной флуоресценции от 1², когда она наблюдается, вероятно, объясняется низкой концентрацией примеси в кристалле, участвующей в процессе испускания. Авторы, таким образом, пришли к выводу ³⁴⁵, что T - T-аннигиляция в «настоящих чистых» кристаллах не должна быть замедленной. Это противоречит теоретическим подсчетам ¹⁵⁹, в которых, используя модель контролируемой диффузией миграции триплетных экситонов, были предсказаны длина диффузии, константа скорости взаимодействия и ширина полосы триплетных экситонов и получено прекрасное согласие с экспериментом. В этом направлении необходимы дальнейшие экспериментальные исследования.

ШИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА *)

- A. A l b r e c h t, J. Chem. Phys. 33, 937 (1960).
 A. A l b r e c h t, J. Amer. Chem. Soc. 82, 3813 (1960).

- A. Albrecht, J. Mol. Spectr. 6, 84 (1961).
 A. Albrecht, J. Chem. Phys. 38, 354 (1963).
 T. Anno, A. Sado, J. Chem. Phys. 32, 1602 (1960).
 P. Ayakian, E. Abramson, R. Kepler, I. Caric, J. Chem. Phys. 200 39, 1127 (1963).
- 7. P. Avakian, R. Merriefield, Phys. Rev. Letts 13, 541 (1964).
 8. T. Azumi, Bull. Chem. Soc. Japan 35, 788 (1962).
 9. T. Azumi, S. McGlynn, J. Chem. Phys. 37, 2413 (1962).

- 1. A zumi, S. McGlynn, J. Chem. Phys. 38, 2773 (1963).
 1. T. A zumi, S. McGlynn, J. Chem. Phys. 39, 1186 (1963).
 12. T. A zumi, S. McGlynn, J. Chem. Phys. 39, 3533 (1963).
 12a*, T. A zumi, C. M. O'Donnell, S. P. McGlynn, J. Chem. Phys. 45, 2735 (1966).

- 12a*.T. A zumi, C. M. O'Donnell, S. P. McGiynn, J. Chem. rhys. 40, 2100 (1966).
 13. H. Bäckström, K. Sandros, Acta Chem. Scand. 12, 823 (1958).
 14. H. Bäckström, K. Sandros, Acta Chem. Scand. 14, 48 (1960).
 15. L. Bazile, Trans. Farad. Soc. 60, 1702 (1964).
 16. R. Bauer, A. Baczynscki, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Phys. 6, 113 (1958).
 17. R. Bennet, J. Chem. Phys. 41, 3037 (1964).
 17a*.R. Bennet, P. McCartin, J. Chem. Phys. 44, 1969 (1966).
 18. R. Bennet, R. Schwenker, R. Kellog, J. Chem. Phys. 41, 3040 (1964).
 19. K. Benz, H. Wolf, Zs. Naturforsch. 19a, 181 (1964).
 20. M. Bhaumik, M. El-Sayed, J. Phys. Chem. 69, 275 (1965).
 21. M. Bhaumik, L. Ferder, M. A. El-Sayed, J. Chem. Phys. 42, 1843 (1965). (1965).

- 1965).
 22. M. B h a u m i k, M. E l S a y e d, J. Chem. Phys. 42, 787 (1965).
 23. M. B h a u m i k, L. N u g e n t, J. Chem. Phys. 43, 1680 (1965).
 24. J. B i r k s, J. Phys. Chem. 67, 2199 (1963); 68, 439 (1964).
 25. N. B l a k e, D. M c C l u r e, J. Chem. Phys. 29, 722 (1958).
 26. L. B l a c k w e l l, Y. K a n d a, H. S p o n e r, J. Chem. Phys. 32, 1465 (1960).
 27. E. J. B o w e n, B. B r o c k l e h u r s t, J. Chem. Soc., 4320 (1955).
 28. E. J. B o w e n, J. S a h y, J. Phys. Chem. 63, 4 (1959).
 29. P. B o w e r s, G. B. P o r t e r, J. Phys. Chem. 68, 2982 (1964).
 30. J. B r a n d, Trans. Farad. Soc. 50, 431 (1954).
 31. J. B r a n d, J. Chem. Soc., 858 (1956).
 32. R. B r a n d o n, R. G e r k i n, C. H u t c h i s o n, J. Chem. Phys. 41, 3717 (1964).
 33. G. B r e a l y, J. Chem. Phys. 24, 571 (1956).
 34. J. B r i n e n, L. G o o d m a n, J. Chem. Phys. 35, 1219 (1961).
 35. B. B r o c k l e h u r s t, J. Y a t e s, J. Phys. Chem. 68, 203 (1964).
 36. H. B u c k, E. v an d e r L u g t, L. O o s t e r s h o f f, Tetrahedron, Suppl. 2, 173 (1963). 173 (1963).
- 36a*.J. Calvert, J. Pitts, Photochemistry, J. Wiley, N.Y.-L. -Sydney, 1966.
- 37. J. Cadas, C. Courpon, R. Lochet, A. Rousset. Compt. Rend. 254, 2490 (1962)
- 38. N. Chaudhuri, M. El-Sayed, J. Chem. Phys. 43, 1423 (1965)
- 39. S. Choi, J. Jortner, S. Riče, R. Silbey, J. Chem. Phys. 41, 3294 (1964).

^{*) .} Литература, помеченная звездочкой (*), добавлена при переводе. (Прим. ред.)

- 40. M. Chowdhury, L. Goodman, J. Chem. Phys. 36, 548 (1962).

- 40. M. Chowdhury, L. Goodman, J. Chem. Phys. 36, 548 (1962).
 41. M. Chowdhury, L. Goodman, J. Chem. Phys. 38, 2979 (1963).
 42. M. Chowdhury, L. Goodman, J. Amer. Chem. Soc. 86, 2777 (1964).
 43. N. Christodouleas, S. McGlynn, J. Chem. Phys. 40, 166 (1964).
 44. E. Clar, M. Zander, Chem. Ber. 89, 749 (1956).
 45. E. Clementi, M. Kasha, J. Chem. Phys. 26, 956 (1957).
 46. E. Clementi, M. Kasha, J. Mol. Spectr. 2, 297 (1958).
 47. A. Cohen, C. Reid, J. Chem. Phys. 24, 85 (1956).
 48. J. Coon, Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy, Columbus, Ohio, 1957.
 49. D. Craig, J. Chem. Phys. 18, 236 (1950).
 50. D. Craig, G. Fischer, Proc. Chem. Soc., 176 (1964).
 51. D. Craig, J. Hollas, G. King, J. Chem. Phys. 29, 974 (1958).
 52. D. Craig, S. Walmsley, B co. Physics and Chemistry of the Organic Solid State, vol. 1, M. Labes, D. Fox, A. Weissberger, Ed., John Wiley and Sons, N.Y., 1963, crp. 585.

- Sond Bute, vol. 1, M. Labes, D. Por, A. Weissbeiger, Ed., John Whey and Sons, N.Y., 1963, crp. 585.
 54. G. Crosby, R. Whan, R. Alire, J. Chem. Phys. 34, 743 (1961).
 55. S. Czarnecki, M. Kryszewski, J. Polymer Sci. A1, 3067 (1963).
 56. J. Czekalla, G. Briegleb, W. Herre, H. Vahlensieck, Zs. Ele-ctrochem. 63, 715 (1959).
- 57. J. Czekalla, W. Liptay, E. Döllefeld, Ber. Bunsenges. Phys. Chem.

- 68, 80 (1964). 58. J. Czekalla, K. Mager, Zs. Electrochem. 66, 65 (1962). 59. F. Dalby, M. El-Sayed, W. Robinson (неопубликовано). 60. G. Dallinga, E. Mackor, A. Verrijn-Stuart, Mol. Phys. 1, 123 (1958)
- 61. W. Dawson, E. Abrahamson, J. Phys. Chem. 66, 2542 (1962). 62. P. Debye, J. Edwards, J. Chem. Phys. 20, 236 (1952).

- 63. D. Dexter, J. Chem. Phys. 21, 836 (1953).
 64. C. Dijkgraaf, G. Hoijtink, Tetrahedron, Suppl. 2, 179 (1963). C. Dijkgraaf, R. Sitters, G. Hoijtink, Mol. Phys. 5, 643 (1962). 65. F. Dörr, H. Gropper, Ber. Bensenges. Phys. Chem. 67, 193 (1963). 66. F. Dörr, H. Gropper, N. Mika, Zs. Naturforsch. 18a, 1025 (1963). 67. F. Dörr, J. Kern, J. Thies, V. Zanker, Zs. Naturforsch. 17A, 93 (1962).

- 68. J. Dubois, J. Amer. Chem. Soc. 84, 4041 (1962).
 69. W. Eberhardt, H. Renner, J. Mol. Spectr. 6, 483 (1961).
 70. E. Eisenthal, M. El-Sayed, J. Chem. Phys. 42, 794 (1965).
 71. A. El-Bayoumi, D. Kearns, J. Chem. Phys. 36, 2516 (1962).
- 72. M. El-Sayed, Spectrochim. Acta 15, 758 (1959).
 73. M. El-Sayed, J. Chem. Phys. 36, 573 (1962).
 74. M. El-Sayed, J. Chem. Phys. 37, 1568 (1962).

- 75. M. E I S a y e d, J. Chem. Phys. 38, 2834 (1963).
- 76. M. El Sayed, J. Chem. Phys. 38, 3032 (1963).
 77. M. El Sayed, J. Opt. Soc. Amer. 53, 797 (1963).
 78. M. El Sayed, Nature 197, 481 (1963).

- 78. M. El-Sayed, Nature 197, 481 (1963).
 79. M. El-Sayed, J. Chem. Phys. 41, 2462 (1964).
 80. M. El-Sayed, J. Chem. Phys. 43, 2864 (1965).
 81. M. El-Sayed, M. Bhaumik, J. Chem. Phys. 39, 2391 (1963).
 82. M. El-Sayed, R. Brewer, J. Chem. Phys. 39, 1623 (1963).
 83. M. El-Sayed, T. Pavlopoulos, J. Chem. Phys. 39, 834 (1963).
 84. M. El-Sayed, G. Robinson, Mol. Phys. 4, 273 (1961).
 85. M. El-Sayed, M. Wauk, G. Robinson, Mol. Phys. 5, 205 (1962).
 87. D. Evans, J. Chem. Soc., 345 (1953).
 88. D. Evans, Nature 176, 777 (1955).
 89. D. Evans, J. Chem. Soc., 1351 (1957).

- oy. D. Evans, Nature 178, 534 (1956).
 90. D. Evans, J. Chem. Soc., 1351 (1957).
 91. D. Evans, J. Chem. Soc., 3855 (1957).
 92. J. Ferguson, J. Mol. Spectr. 3, 177 (1959).
 93. J. Ferguson, T. Iredale, I. Taylor, J. Chem. Soc. 3160 (1954).
 94. J. Ferguson, H. Tinson, J. Chem. Soc. 3083 (1952).
 95. G. Foerster, Zs. Naturforsch. 18a, 620 (1963).
 96. G. Foerster, J. Chem. Phys. 40, 2059 (1964).
 97. B. Ford F. Parry Spectrochim Acta 12, 78 (1958).

- 97. R. Ford, F. Parry, Spectrochim. Acta 12, 78 (1958).
 98. L. Forster, J. Chem. Phys. 26, 1761 (1957).
 99. L. Forster, S. Greenberg, R. Lyon, M. Smith, Spectrochim. Acta 16, 128 (1960).
- 100. Th. Förster, Ann. d. Phys. 2, 55 (1948); Zs. Electrochem. 53, 93 (1949).

345

- 101. Th. Förster, Fluoreszenzorganische Verbindungen, Vandenhoech und Ruprecht. Cöttingen, 1951.
- 102. Th. Förster, K. Kasper, Zs. Electrochem. 59, 976 (1955). 103. Th. Förster, Disc. Farad. Soc. 27, 7 (1959). 104. Th. Förster, Radiation Res. Suppl. 2, 326 (1960).

- 105. R. Foster, D. Hammick, G. Hood, L. Sanders, J. Chem. Soc. 4865 (1956).
- 106. J. Freeman, G. Crosby, J. Mol. Spectr. 13, 399 (1964).
- 107. Р. Frölich, L. Gombay, Kolloid Zs. 94, 147 (1941). 108. Е. Gilmore, G. Gibson, D. McClure, J. Chem. Phys. 20, 829 (1952); см. исправления: J. Chem. Phys. 23, 399 (1955).
- 109. E. Gilmore, E. Lim, J. Phys. Chem. 63, 15 (1959).
- 110*. T. Godfrey, G. Porter, Trans. Farad. Soc. 62, 7 (1966). 111. L. Goodman, J. Mol. Spectr. 6, 109 (1961).

- 112. L. Good man, vacroe coofineme.
 113. L. Good man, R. Harrel, J. Chem. Phys. 30, 1131 (1959).
 114. L. Good man, M. Kasha, J. Mol. Spectr. 2, 58 (1958).
 115. M. Gouterman, W. Moffit, J. Chem. Phys. 30, 1107 (1959).

- 116. M. Gouterman, J. Chem. Phys. 30, 1369 (1959).
 117. M. Gouterman, J. Chem. Phys. 36, 2846 (1962).
 118. I. Graham Bryce, J. Corkhill, Nature 186, 965 (1960).
 119. K. Grellman, R. Memmins, R. Livingston, J. Amer. Chem. Soc. 84, 546 (1962). 84, 546 (1962).
 120. M. de Groot, J. Van der Waals, Mol. Phys. 3, 190 (1960).
 121. M. de Groot, J. Van der Waals, Mol. Phys. 6, 545 (1963).
 122. H. Gropper, F. Dörr, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 67, 46 (1963).
 123. S. Hadley, H. Rast, R. Keller, J. Chem. Phys. 39, 705 (1963).
 123a*.G. Hall, Trans. Farad. Soc. 53, 573 (1957).
 124. J. Hall, D. Jennings, R. McClintlock, Phys. Rev. Letts. 11, 364 (1963).
 125. J. Ham, J. Chem. Phys. 21, 756 (1953).
 126. H. Hameka, J. Chem. Phys. 31, 315 (1959).
 127. H. Hameka, L. Oostershoff, Mol. Phys. 1, 358 (1958).
 128. D. Hanson, G. Robinson, J. Chem. Phys. 43, 4174 (1965).
 129. B. Heckman, J. Mol. Spectr. 2, 27 (1958).
 130. J. Heicklen, W. Noyes, J. Amer. Chem. Soc. 81, 3858 (1959).

- 130. J. Heicklen, W. Noyes, J. Amer. Chem. Soc. 81, 3858 (1959).
 131. A. Heller, E. Wasserman, J. Chem. Phys. 42, 949 (1965).
 132. J. Hilpern, G. Porter, L. Stief, Proc. Roy. Soc. (London) A277, 437 (1964).
- 133. R. Hirt, Spectrochim. Acta 12, 114 (1958).
 134. R. Hochstrasser, J. Chem. Phys. 39, 3153 (1963).
 135. R. Hochstrasser, J. Chem. Phys. 40, 1038 (1964).

- 136. R. Hochstrasser (Heoryбликовано).
 137. R. Hochstrasser, T. Hunter, J. Chem. Phys. 40, 2737 (1964).
 138. R. Hochstrasser, S. Lower, J. Chem. Phys. 40, 1041 (1964).
 139. R. Hochstrasser, S. Lower, C. Reid, J. Chem. Phys. 41, 1073 (1964).
- 140. R. Hochstrasser, G. B. Porter, Quart. Rev. (London) 14, 146 (1960).
 141. R. Hochstrasser, Rev. Mod. Phys. 34, 531 (1962).
 142. M. Hoffman, G. Porter, Proc. Roy. Soc. (London) A268, 46 (1962).
 143. G. Hoijtink, Mol. Phys. 2, 85 (1959).

- 143. G. Hoijtink, Mol. Phys. 3, 67 (1960).
 145. G. Hunt, E. McCoy, I. Ross, Australian J. Chem. 15, 391 (1962).
 146. G. Hunt, I. Ross, Proc. Chem. Soc., 11 (1961).
 147. C. A. Hutchinson, Record. Chem. Progr. (Kresge-Hooker Sci. Lib.) 24, 105 (1963).

- (1903).
 (1903).
 (1903).
 (1903).
 (1903).
 (1903).
 (1903).
 (1904).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 (1905).
 <
- 154. A. Jablonski, Acta Phys. Polon. 4, 341 (1935).
- 155. A. Jablonski, Zs. Phys. 94, 38 (1935). 156. G. Jackson, R. Livingston, J. Chem. Phys. 35, 2182 (1961).
- 157. G. Jackson, R. Livingston, A. Pugh, Trans. Farad. Soc. 56, 1635 (1960).
- 158. J. Jortner, S. Choi, J. Katz, S. Rice, Phys. Rev. Letts. 11, 323 (1963). 159. J. Jortner, S. Rice, J. Katz, S. Choi, J. Chem. Phys. 42, 309 (1965). 160. J. Joussot-Dubien, R. Lesclaux, Compt. Rend. 258, 4260 (1964).
- 161. A. Kalan tar, A. Albrecht, Ber. Bunsenges Phys. Chem. 68, 361 (1964).

- 162. Y. Kanda, H. Kaseda, T. Matsumura, Spectrochim. Acta 20, 1387 (1964).
- 163. Y. Kanda, R. Shimada, Spectrochim. Acta 15, 211 (1959).

- 164. Y. Kanda, R. Shimada, Spectrochim. Acta 17, 7 (1961).
 165. Y. Kanda, R. Shimada, Spectrochim. Acta 17, 279 (1961).
 166. Y. Kanda, R. Shimada, K. Hanada, S. Kajigaeshi, Spectrochim. Acta 17, 1268 (1961).
- 167. Y. Kanda, R. Shimada, Y. Sakai, Spectrochim. Acta 17, 1 (1961). 168. Y. Kanda, R. Shimada, Y. Takenoshita, Spectrochim. Acta 19, 1249 (1963).
- 169. Y. Kanda, H. Sponer, J. Chem. Phys. 28, 798 (1958). 170. S. Kato, M. Koizumi, Bull. Chem. Soc. Japan 30, 27 (1957).

- 170. S. Kato, M. Kolzumi, Bull. Chem. Soc. Japan 30, 27 (1957).
 171. M. Kasha, Disc. Farad. Soc. 9, 14 (1950).
 172. M. Kasha, J. Chem. Phys. 20, 71 (1952).
 173. M. Kasha, Rev. Mod. Phys. 31, 162 (1959).
 174. M. Kasha, Radiation Res., Suppl. 2, 243 (1960).
 175. M. Kasha, B cf. Light and Life, W. McEbroy and B. Glass, Ed., Johns-Hopkins Press, Baltimore, Md., 1961, crp. 31.
 176. M. Kasha, S. M c G l y n n, Ann. Rev. Phys. Chem. 7, 403 (1956).
 177. M. Kasha, B. Powell J. Amer. Chem. Soc. 69, 2909 (1947).

- 177. M. Kasha, R. Powell, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2909 (1947). 178. J. Katz, S. Rice, S. Choi, J. Jortner, J. Chem. Phys. **39**, 1683 (1963). 179. D. Kearns, J. Chem. Phys. **36**, 1608 (1962).
- 180. D. Kearns, A. El-Bayoumi, J. Chem. Phys. 38, 1508 (1963).
 181. R. Kellog, J. Chem. Phys. 41, 3046 (1964).
 182. R. Kellog, R. Bennett, J. Chem. Phys. 41, 3042 (1964).

- 183. R. Kellog, R. Schwenker, J. Chem. Phys. 41, 2860 (1964)
- 184. R. Kepler, J. Caris, P. Avakian, E. Abramson, Phys. Rev. Letts. 10, 400 (1963).

- 16, 400 (1903).
 185. М. К l e i n e r m a n, Bull. Amer. Phys. Soc. 9, 265 (1964).
 186. R. K n o x, Theory of Exitons, Academic Press, N.Y., 1963 (см. перевод ⁴¹⁸).
 187. М. K o i z u m i, S. K a t o, J. Chem. Phys. 21, 2088 (1953).
 188. I. v o n K o w a l s k i, Phys. Zs. 12, 956 (1914); 15, 322 (1914).
 189. H. K r a m e r s, Quantum Mechanics, North-Holland. Publishing Co., Amsterdam, 4057 1957.
- 190. V. Krishna, J. Mol. Spectr. 13, 296 (1964). 191. V. Krishna, L. Goodman, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2042 (1961).
- 192. V. Krishna, L. Goodman, J. Chem. Phys. 37, 912 (1962). 193. J. Kropp, M. Windsor, J. Chem. Phys. 39, 2769 (1963).

- 194. A. Kuboyama, Bull. Chem. Soc. Japan. 35, 295 (1962).
 195. E. Laffitte, Ann. Phys. (Paris) 10, 71 (1955).
 196*.A. Lamola, P. Leermakers, G. Byers, G. Hammond, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2322 (1965).
 196. L. Perlin, L. McLartz, 7, 197 (1964).
- 197. S. La Paglia, J. Mol. Spectr. 7, 427 (1961). 198. S. La Paglia, Spectrochim. Acta 18, 1295 (1962).

- 198. S. La Paglia, Spectrochim. Acta 18, 1295 (1962).
 199. P. Leermakers, B. Byers, A. Lamola, G. Hammond, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2670 (1963).
 200. G. Lewis, J. Bigeleisen, J. Amer. Chem. Soc. 65, 520 (1943).
 201. G. Lewis, J. Bigeleisen, J. Amer. Chem. Soc. 65, 2424 (1943) (CHOCKA⁵).
 202. G. Lewis, M. Calvin, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1232 (1945).
 203. G. Lewis, M. Calvin, M. Kasha, J. Chem. Phys. 17, 804 (1949).
 204. G. Lewis, M. Kasha, J. Amer. Chem. Soc. 66, 2100 (1944).
 205. G. Lewis, M. Kasha, J. Amer. Chem. Soc. 67, 994 (1945).
 206. G. Lewis, D. Lipkin, J. Amer. Chem. Soc. 67, 994 (1945).
 207. G. Lewis, D. Lipkin, T. Magel, J. Amer. Chem. Soc. 63, 3005 (1941).
 208. E. Lim, J. Chem. Phys. 36, 3497 (1962).
 209. E. Lim, J. Laposa, J. Chem. Phys. 41, 3257 (1964).
 210. H. Linschitz, M. Barry, D. Schweitzer, J. Amer. Chem. Soc. 76, 5833 (1954). 5833 (1954). 211. H. Linschitz, L. Pekkarinen, J. Amer. Chem. Soc. 82, 2411 (1960).
- 212. H. Linschitz, K. Sarkanen, J. Amer. Chem. Soc. 80, 4826 (1958). 213. H. Linschitz, C. Steel, J. Bell, J. Phys. Chem. 66, 2574 (1962). 214. E. Lippert et al., Angew. Chem. 73, 695 (1961); cm. Takke ²³². 215. E. Lippert, W. Voss, Zs. Phys. Chem. (Frankfurt) 31, 321 (1962). 216. S. Lipsky, J. Chem. Phys. 38, 2786 (1963).

- 217. R. Livingston, Bcc. Radiation Biology, vol. 2, H. Hollaender, Ed., McGraw Hill, N.Y., 1955, crp. 1-40.
- 218. R. Livingston, J. Phys. Chem. 61, 860 (1957). 219. R. Livingston, D. Tanner, Trans. Farad. Soc. 54, 765 (1958). 220. R. Livingston, W. Ware, J. Chem. Phys. 39, 2593 (1963).

- 221. P. Longin, Compt. Rend. 255, 865 (1962). 222. D. McClure, J. Chem. Phys. 17, 905 (1949).
- 223. D. M c C l u r e, J. Chem. Phys. 17, 665 (1949).
- 224. D. McClure, J. Chem. Phys. **19**, 670 (1951). 225. D. McClure, J. Chem. Phys. **20**, 682 (1952). 226. D. McClure, Solid State Phys. **8**, 1 (1959).

- 227. D. McClure, N. Blake, P. Hanst, J. Chem. Phys. 22, 255 (1954).
 228. D. McClure, P. Hanst, J. Chem. Phys. 23, 1772 (1955).
 229. J. McCollum, W. Wilson, ASD-TDR-62-32, part 2, Office of Technical Service U.S. Department of Commerce, Government Printing Office, Washington, D.C
- 230. S. M c G l y n n, Chem. Rev. 58, 1113 (1958); Успехи химии 29, 1149 (1960). 231. S. M c G l y n n, T. A z u m i, M. K a s h a, J. Chem. Phys. 40, 507 (1964). 232. S. M c G l y n n, J. D a i g r e, F. S m i t h, J. Chem. Phys. 39, 675 (1963).
- 233. S. McGlynn, M. Padahye, M. Kasha, J. Chem. Phys. 24, 588 (1956).
- 234. S. McGlynn, M. Reynolds, G. Daigre, N. Christodouleas, J. Phys. Chem. 66, 2499 (1962).
- 235. S. McGlynn, R. Sunseri, N. Christodouleas, J. Chem. Phys. 37, 1818 (1962).
- 236. H. McMurry, J. Chem. Phys. 9, 231, 241 (1941). 237. R. McWeeny, T. Peacock, Proc. Phys. Soc. (London) A70, 41 (1957). 238. W. Melhuish, R. Hardwick, Trans. Farad. Soc. 58, 1908 (1962).

- 239. Y. Meyer, R. Astier, J. Phys. et radium 244, 1089 (1963).
 240. D. Middlehurst, R. Weller, Rev. Sci. Instr. 11, 108 (1940).
 241. M. Mizushima, S. Koide, J. Chem. Phys. 20, 765 (1952).
 242. B. Muel, Compt. Rend. 255, 3149 (1962).
 243. M. Meller, M. Mizushima, S. Koide, J. Chem. Phys. 20, 765 (1952).

- 243. B. Muel, M. Hubert-Hobart, J. Chim. Phys. 55, 377 (1958).
- 244. R. Müller, F. Dörr, Zs. Electrochem. 63, 1150 (1959). 245. J. Murrell, Mol. Phys. 3, 319 (1960).
- 246. J. Murrell, Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules, Methuen, London, 1963.
- 247. G. Nieman, G. Robinson, J. Chem. Phys. 37, 2150 (1962). 248. G. Nieman, G. Robinson, J. Chem. Phys. 38, 1928 (1963).
- 249. G. N i e m a n, D. T i n t i, Presented at the American Institute of Physics Meeting, 1965.
- 250. R. Norrish, G. Porter, Nature, 164, 658 (1949).
- 251. W. Noyes, G. Hammond, J. Pitts, Ed., Adv. Photochemistry, vol. 1-3. 252. M. O'Dwyer, M. El-Bayoumi, S. Strickler, J. Chem. Phys. 36, 1395
- (1962).253. H. O k a b e, W. N o y e s, J. Amer. Chem. Soc. 79, 801 (1958).
- 254. D. Olds, J. Chem. Phys. 35, 2248 (1961). 255. J. Olness, H. Sponer, J. Chem. Phys. 38, 1779 (1963).

- 256. G. Oster, N. Geacintov, T. Cassen, Acta Phys. Polon. 26, 489 (1964). 257. G. Oster, N. Geacintov, A. Khan, Nature 196, 1089 (1962). 258. G. Oster, J. Joussot-Dubien, B. Broyde, J. Amer. Chem. Soc. 81, 1869 (1959).

- 259. M. Radhye, S. Desai, Proc. Phys. Soc. (London) A65, 298 (1952).
 260. C. Parker, Adv. Photochem. 2, 305 (1964).
 261. C. Parker, C. Hatchard, Analyst 87, 644 (1962).
 262. C. Parker, C. Hatchard, J. Phys. Chem. 66, 2506 (1962).
 263. C. Parker, C. Hatchard, Proc. Chem. Soc., 147 (1962); Proc. Roy. Soc.
 (Lordor) A200 E57 (1002) (London) A269, 574 (1962).

- 263a. C. Parker, C. Hatchard, Proc. Chem. Soc., 386 (1962). 264. C. Parker, C. Hatchard, Trans. Farad. Soc. 59, 284 (1963). 265. T. Pavlopoulos, M. El-Sayed, J. Chem. Phys. 41, 1082 (1964).

- 266. F. Perrin, Ann. de phys. 12, 169 (1929).
 267. F. Perrin, Ann. de phys. 17, 283 (1932).
 268. J. Perrin, Choucroun, Compt. Rend. 189, 1213 (1929).
 269. P. Pesteil, M. Barbaron, Compt. Rend. 238, 1789 (1954).
- 270. P. Pesteil, A. Zmerli, Ann. de phys. 10, 1079 (1955).
- 271. W. Peticolas, J. Goldsborough, K. Rieckhoff, Phys. Rev. Lets. 10, 43 (1963). 272. W. Peticolas, K. Rieckhoff, J. Chem. Phys. 39, 1347 (1963).

- 273. A. P itts, J. Chem. Phys. 18, 1416 (1950).
 274. J. P latt, J. Chem. Phys. 18, 1416 (1950).
 275. J. P latt, J. Mol. Spectr. 9, 288 (1962).
 276. G. Porter, Proc. Roy. Soc. (London) A200, 284 (1950).
 277. G. Porter, L. Stiaf, Natura 495, 904 (1963).
- 277. G. Porter, L. Stief, Nature 195, 991 (1962).
 278. G. Porter, P. West, Proc. Roy. Soc. (London) A279, 302 (1964).

- 279. G. Porter, F. Wilkinson, BCG. Luminescence of Organic and Inorganic Materials, H. Kallmann and G. Spruch, Ed., John Wiley and Sons, New York, 1962, стр. 132.

- 1952, crp. 132.
 280. G. Porter, M. Windsor, J. Chem. Phys. 21, 2088 (1953).
 281. G. Porter, M. Windsor, Disc. Farad. Soc. 17, 78 (1954).
 282. G. Porter, F. Wright, Trans. Farad. Soc. 51, 11205 (1955).
 283. G. Porter, F. Wright, J. Chim. phys. et phys.-chim. biol. 55, 705 (1958).
 284. G. Porter, F. Wright, Disc. Farad. Soc. 27, 18 (1959).
 285. P. Pringsheim, Acta Phys. Polon. 4, 331 (1935); 5, 361 (1936).
 286. P. Pringsheim, S. Vavilov. Zs. Phys. 37, 705 (1926).

- 287. P. Pringsheim, S. Vavilov, Zs. Phys. 37, 705 (1926).
 288. P. Pringsheim, H. Vogels, Acta Phys. Polon. 4, 341 (1935).
 289. E. Rabinowitch, J. Phys. Chem. 61, 870 (1957).

- 289. E. Rabinowitch, J. Phys. Chem. 61, 870 (1957).
 290. D. Ramsay, J. Chem. Phys. 20, 4920 (1952).
 291. O. Redlich, E. Holt, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1228 (1945).
 292. C. Reid, J. Chem. Phys. 18, 1673 (1950).
 293. C. Reid, Excited States in Chemistry and Biology, Butterworths, London, 1957.
 294. C. Reid, Quart. Rev. (London) 12, 205 (1958).
 295. G. Robinson, Canad. J. Phys. 34, 699 (1956).
 296. G. Robinson, J. Mol. Spectr. 6, 58 (1961).
 297. G. Robinson, B. C. Methods of Experimental Physics, vol. 3, D. Williams, Ed. Academic Press. N X 1962, can 455 Ed., Academic Press, N.Y., 1962, crp. 155. 298. G. Robinson, Ann. Rev. Phys. Chem. 15, 311 (1964).

- 298. G. Robinson, Ann. Rev. Phys. Chem. 15, 311 (1964).
 299. G. Robinson, частное сообщение.
 300. G. Robinson, V. DiGiorgio, Canad. J. Chem. 36, 31 (1958).
 301. G. Robinson, R. Frosch, J. Chem. Phys. 38, 1187 (1963).
 302. G. Robinson, R. Frosch, J. Chem. Phys. 37, 1962 (1962).
 303. W. Robertson, R. Frosch, J. Chem. Phys. 37, 1962 (1962).
 304. J. Rosenberg, D. Shombert, J. Amer. Chem. Soc. 82, 3252 (1960).
 305. I. Ross, J. Opt. Soc. Amer. 44, 40 (1954).
 306. J. Ross, yacrhoe coofumerue (1964).

- 305. I. R o S S, J. Opt. Soc. Анег. 44, 40 (1954).
 306. I. R o S S, частное сообщение (1964).
 307. J. R o y, Indian J. Phys. 33, 209 (1959).
 308. J. R o y, Indian J. Phys. 35, 143 (1961).
 309. J. R o y, Indian J. Phys. 35, 628 (1961).
 310. J. R o y, M. E I S a y e d, J. Chem. Phys. 40, 3442 (1964).
 311. J. R o y, M. E I S a y e d, J. Chem. Phys. (в печати).
 342. J. R o y, L. G o d m a n. представлена на Symposium on
- 312. J. Roy, L. Goodman, представлена на Symposium on Molecular Structure 312. J. Roy, L. Goodman, представлена на Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy, Columbus, Ohio, 1963.
 313. K. Sandros, H. Bäckström, Acta Chem. Scand. 16, 958 (1962).
 313a*.K. Sandros, Acta Chem. Scand. 18, 2355 (1964).
 314. A. Schmillen, A. Tschampa, Zs. Naturforsch. A19, 190 (1954).
 315. H. Schüler, G. Arnold, Zs. Naturforsch. A16, 1091 (1961).
 316. H. Schüler, A. Woelkike, Phys. Zs. 43, 17 (1942).
 317. H. Schütt, H. Zimmerman, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 67, 54 (1963).
 318. P. Seybold, M. Gouterman, Chem. Rev. 65, 413 (1965).
 319. R. Shimada, Spectrochim. Acta 17, 14 (1961).
 320. R. Shimada, Spectrochim. Acta 17, 30 (1964).
 321a*.W. Siebrand, J. Chem. Phys. 46, 440 (1967).
 322. J. Sidman, B. McClure, J. Amer. Chem. Soc. 77, 6461 (1955).
 323. J. Sidman, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2363 (1956).

- 323. J. Sidman, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2363 (1956).

- 323. J. Sidman, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2363 (1956).
 324. J. Sidman, J. Mol. Spectr. 2, 333 (1958).
 325. J. Sidman, J. Mol. Spectr. 2, 333 (1958).
 326. S. Siegel, K. Eisenthal, J. Chem. Phys. 42, 2494 (1965).
 327. S. Siegel, H. Judeikis, J. Chem. Phys. 41, 648 (1964).
 328. M. Silver, A. Zahlen, J. Chem. Phys. 40, 1458 (1964).
 329. O. Simpson, Proc. Roy. Soc. (London) A238, 402 (1957).
 331. S. Singh, W. Jones, W. Siebrand, B. Stoicheff, W. Schneider, J. Chem. Phys. 42, 330 (1965).
 332. S. Singh, B. Stoicheff, J. Chem. Phys. 38, 2032 (1963).
 333. S. Sirkar, J. Roy, Indian J. Phys. 34, 581 (1960).
 334. A. Sklar, J. Chem. Phys. 5, 699 (1937).
 335. B. Smaller, B. Advances in Biological and Medical Physics, vol. 9, Academic Press, N.Y., 1963, crp. 225.

- 335. B. Smart P., B.C. Advances in Diological and incurate Press, vol. 5, reducement Press, N.Y., 1963, crp. 225.
 336. F. Smith, S. McGlynn, J. Chem. Phys. 42, 4308 (1965).
 337. F. Smith, J. Smith, S. McGlynn, Rev. Sci. Instr. 33, 1367 (1962).
 338. H. Sponer, Y. Kanda, J. Chem. Phys. 40, 778 (1964).
 339. H. Sponer, Y. Kanda, L. Blackwell, J. Chem. Phys. 29, 721 (1958).

- 340. H. Sponer, Y. Kanda, L. Black well, Spectrochim. Acta 16, 1135 (1960). 341. C. Steel, H. Linschitz, J. Phys. Chem. 66, 2577 (1962). 342. H. Sternlicht, J. Chem. Phys. 38, 2316 (1963).

- 343. H. Sternlicht, H. McConnell, J. Chem. Phys. **35**, 1793 (1961). 344. H. Sternlicht, G. Nieman, G. Robinson, J. Chem. Phys. **38**, 1326 (1963); см. исправления: J. Chem. Phys. **39**, 1610 (1963).
- 345. H. Sternlicht, G. Nieman, G. Robinson, J. Chem. Phys. 39, 1610
- (1963).
- 346. B. Stevens, E. Hutton, Nature 190, 166 (1961). 347. B. Stevens, M. Walker, Proc. Roy. Soc. (London) A281, 420 (1964).
- 348. M. Stockburger, Zs. phys. Chem. (Frankfurt) 31, 350 (1962).

- 349. S. Strickler, R. Berg, J. Chem. Phys. 37, 814 (1962).
 350. B. Stevens, Spectrochim. Acta 18, 439 (1962).
 351. B. Stevens, E. Hutton, G. Porter, Nature 185, 917 (1960).
 352. B. Stevens, E. Hutton, Nature 186, 1045 (1960); Spectrochim. Acta 18, 425 (1962). 353. K. Takei, Y. Kanda, Spectrochim. Acta 18, 1201 (1962).
- 354. C. Tanaka, J. Tanaka, E. Hutton, B. Stevens, Nature 198, 1192 (1963).
- 355. H. Tsubomura, R. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc. 82, 5966 (1960). 356. J. Vincent, A. Maki, J. Chem. Phys. 39, 3088 (1963). 357. J. Van der Waals, M. de Groot, Mol. Phys. 2, 333 (1959).

- 358. D. Weir, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2629 (1961). 359. S. Weissman, D. Lipkin, J. Amer. Chem. Soc. 64, 1916 (1942) 360. S. Weissman, J. Chem. Phys. 18, 1258 (1950).

- 361. S. Weissman, J. Chem. Phys. 18, 232 (1950).
 362. S. Weisz, A. Zahen, J. Gilreath, R. Jarnagin, M. Silver, J. Chem. Phys. 41, 3491 (1964).
 362. D. Wais, J. A. Shara, 201 (1964).
- 363. D. Weir, J. Amer. Chem. Soc 84, 4039 (1962).
- 364. J. Wessel, M. El-Sayed (неопубликовано). 365. R. Whan, G. Crosby, J. Mol. Spectr. 8, 315 (1962). 366. R. Williams, J. Chem. Phys. 28, 577 (1958).
- 367. R. Williams, J. Chem. Phys. 30, 233 (1959).
- 368. R. Williams, G. Goldsmith, J. Chem. Phys. 39, 2008 (1963).
 369. M. Windsor, Bcc. Physics and Chemistry of the Organic State, vol. 2, D. Fox, M. Labes and A. Weisberger, Ed. Interscience, N.Y., 1965, crp. 345.
- M. Labes and A. Weisberger, Ed. Interscience, N. I., 1903, crp. 345.
 370. M. Wright, R. Frosch, G. Robinson, J. Chem. Phys. 33, 934 (1960).
 371. H. Wu, C. Chu, T. Ho, Hua Hsueh Hsueh Pao 30, 241 (1964).
 372. W. Yager, E. Wasserman, N. Gramer, J. Chem. Phys. 37, 1148 (1962).
 373. P. Yuster, S. Weissmann, J. Chem. Phys. 17, 1182 (1949).
 374. V. Zanker, W. Koerber, Zs. angew. Phys. 14, 43 (1962).
 375. A. Zmerli, Compt. Rend. 245, 1911 (1957).
 376. A. Zmerli, J. Chem. Phys. 34, 2130 (1961).
 377. A. B. A nucros E. H. Chem. Huk to a further a construction [13, 383 (1962)].

- 377. А. В. Аристов, Б. Я. Свешников, Оптика и спектроскопия 13, 383 (1962).
- 378. А. В. Аристов, Б. Я. Свешников, ДАН СССР 141, 586 (1962). 379*.А. В. Аристов, Б. Я. Свешников, Изв. АН СССР, сер. физ. 27, 638 (1963).
- 380*.Х. С. Багдасарьян, З. А. Синицына, ДАН СССР 154, 188 (1964).
 381. В. Боргман, И. А. Жмырева, В. В. Зелинский, В. П. Колобков, ДАН СССР 131, 781 (1960).
 382. В. Бредель, ДАН СССР 103, 787 (1955).
 382. С. И. Вагдаль, ДАН СССР 103, 787 (1955).

- 383. С. И. Вавилов, В. Л. Левшин, Zs. Phys. 35, 920 (1926).
 384*.Р. А. Виноградова, Б. И. Шелимов, И. В. Фок, В. В. Воевод-ский, ДАН СССР 154, 188 (1964).
- 385. А. С. Давыдов, Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, Киев, изд. АН УССР, 1951.
- 385а*.А.С. Гаевский, А.И. Файдыш, ДАН СССР 172, 809, 1967. 386*.П.П. Дикун, Фосфоресценция паров органических соединений, Л., 1952 (диссертация).
- 387. П. П. Дикун, ЖЭТФ 20, 193 (1950).
- 388. П. П. Дикун, Б. Я. Свешников, ЖЭТФ **19**, 1000 (1949). 389. П. П. Дикун, А. А. Петров, Б. Я. Свешников, ЖЭТФ **21**, 150 (1951).
- 390. В. Велинский, Н. Емец, В. П. Колобков, Л. Г. Пикулик, Изв. АН СССР, сер. физ. 20, 507 (1956).
 391. В. Зелинский, В. П. Колобков, ДАН СССР 119, 922 (1958).
 392. В. Л. Ермолаев, ДАН СССР 102, 925 (1955).
 393. В. П. Булолаев, ДАН СССР 102, 925 (1955).

- В. Л. Ермолаев, Изв. АН СССР, сер. физ. 20, 514 (1956).
 В. Л. Ермолаев, Олтика и спектроскопия 1, 523 (1956).
 В. Л. Ермолаев, Оптика и спектроскопия 6, 642 (1959).

- 396. В. Л. Ермолаев, К. К. Свиташев, Оптика и спектроскопия 7, 664 (1959). 397. В. Л. Ермолаев, Оптика и спектроскопия 11, 492 (1961).
- 398*.В. Л. Ермолаев, Е. Б. Свешникова, Оптика и спектроскопия 21, 134 (1966).
- 399. В. Л. Ермолаев, ДАН СССР 139, 348 (1961). 400. В. Л. Ермолаев, Оптика и спектроскопия 13, 90 (1962).
- 401. В. Л. Ермолаев, Изв. АН СССР, сер. физ. 27, 617 (1963).
- 402. В. Л. Ермолаев, УФН 80, 3 (1963). 403* В. Л. Ермолаев, Изв. АН СССР, сер. физ. 29, 10 (1965). 404. В. Л. Ермолаев, Изв. АН СССР, сер. физ. 29, 10 (1965). 404. В. Л. Ермолаев, Оптика и спектроскопия 16, 704 (1964).
- 405. В. Л. Ермолаев, Е. Б. Свешникова, Изв. АН СССР, сер. физ. 26. 29(1962).
- 406. <u>В</u>. <u>Л</u>. Е́рмолаев, <u>Е</u>. <u>Б</u>. <u>С</u>вешникова, <u>Д</u>АН СССР **149**, 1295 (1963). 407*.В. Л. Ермолаев, Е. Б. С вешникова, Оптика и спектроскопия 16.
- 587 (1964). 408. В. Л. Ермолаев, А. Н. Теренин, J. Chim. phys. et phys.-chim. biol. 55, 698 (1958).
 409. Т. В. Иванова, Б. Я. Свешников, Оптика и спектроскопия 11, 598

- (1961). 409а*. Л. Т. Кантарджан, Изв. АН СССР, сер. физ. 23, 131 (1959). 410. Л. А. Киянская, Б. Я. Свешников, Оптика и спектроскопия 11, 613 (1961).
- 410а*.В. Корсунский, А. Файдыш, ДАН СССР 150, 771 (1963). 411*.В. П. Клочков, С. М. Коротков, Оптика и спектроскопия, сб. стат. 1, 51 (1963). 412. В. Л. Левшин, Zs. Phys. 32, 307 (1925). 413*.В. Л. Левшин, Фотолюминесценция жидких и твердых веществ, М., Гостех-
- издат, 1951.
- 414. В. Л. Левшин, Х. Мамедов, Изв. АН СССР, сер. физ. 27, 606 (1963). 415. В. Л. Левшин, Л. А. Винокуров, Phys. Zs. Sowjetunion, 10, 10 (1936).
- 416. Г. Лысенко, Г. Кисляк, Укр. физ. ж. 9, 160 (1964).
- 417. Г. А. Мокеева, Б. Я. Свешников, Оптика и спектроскопия 10, 86 (1961).
- 418. Р. Нокс, Теория экситонов, М., «Мир», 1966. 419. Р. Н. Нурмухаметов, Г. Гобов, Оптика и спектроскопия 13, 676 (1962). 419а*.Р. Н. Нурмухаметов, Усп. химии 36, 1629 (1967). 420. В. А. Пилипович, Б. Я. Свешников, ДАН СССР 119, 59 (1958).
- 420а*.В. Г. Плотников, Л. Свешников, ДАН СССР 119, 59 (1956).
 420а*.В. Г. Плотников, Intern. Confer. Lumines., Budapest, 1966, Suppl. 78.
 421. П. Прингсхейм, Флуоресценция и фосфоресценция, М., ИЛ, 1951.
 422. Б. А. Пятницкий, ДАН СССР 57, 771 (1947).
 423. Б. А. Пятницкий, ДАН СССР 62, 59 (1948).
 424. Б. А. Пятницкий, ДАН СССР 64, 813 (1949).
 425. Б. А. Пятницкий, ДАН СССР 68, 281 (1949).
 426. Б. А. Пятницкий, ДАН СССР 74, 457 (1950).

- 426. Б. А. Пятницкий, ДАН СССР 71, 457 (1949). 427. Б. А. Пятницкий, ДАН СССР 71, 457 (1950). 428. Б. А. Пятницкий, Изв. АН СССР, сер. физ. 22, 1304 (1958). 428. Б. А. Пятницкий, Т. Винокурова, ДАН СССР 68, 483 (1949). См. также ссылку². 428а*. В. Г. Расколодько, А. И. Файдыш, Изв. АН СССР, сер. физ. 29,
- 1309 (1965).
- 429. К. К. Ребане, В. Хижняков, Оптика и спектроскопия 14, 362, 491 (1963).
- 430. С. Рид, Возбужденные электронные состояния в химии и биологии, М., ИЛ, 1960.
- 431*.Б. Я. Свешников, ЖЭТФ 18, 878 (1948). 432. Б. Я. Свешников, ДАН СССР 51, 429, 625 (1946). 433. Б. Я. Свешников, ДАН СССР 58, 49 (1947).
- 434*.Б. Я. С в е ш н и к о в, Фосфоресценция органических соединений (докт. диссерт., ФИАН, 1951).
- 435. Б. Я. Свешников, В. Л. Ермолаев, ДАН СССР 71, 647 (1950). 436*.Б. Я. Свешников, ДАН СССР 105, 1208 (1955).
- 437. Б. Степанов, В. Грибковский, Оптика и спектроскопия 8, 114 (1960). 438. П. А. Тепляков, Оптика и спектроскопия 15, 645 (1963).
- 439. А. Н. Теренин, Acta Physicochim. URSS 18, 210 (1943). 440*.А. Н. Теренин, Фотохимия красителей и родственных органических сое-динений, М.— Л., Изд-во АН СССР, 1947 (из печати вышло второе переработанное издание этой книги под названием «Фотоника молекул красителей»,
- инно водино этон книги под названием «Фотоника молекул красителеи», М., «Наука», 1967). 441. А. Н. Теренин, В. Л. Ермолаев, ДАН СССР 85, 547 (1952). 442* А. Н. Теренин, В. Рыльков, В. Е. Холмогоров, Photochem. Photobiol. 5, 543 (1966).

- 443. А. Н. Теренин, В. Л. Ермолаев, Trans. Faraday Soc. 52, 1042 (1956).
 444. В. Трусов, П. А. Тепляков, Оптика и спектроскопия 16, 52 (1964).
 444а*. Н. Турро, Молекулярная фотохимия, М.. «Мир», 1967.
 445. П. П. Феофилов, ДАН СССР 44, 147 (1944).
 446. П. П. Феофилов, Полярнзованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов, М., Физматгиз, 1959.
 447. М. Халуповский, Оптика и спектроскопия 11, 617 (1961).
 448. А. Чибисов, А. В. Карякин, Оптика и спектроскония 15, 636 (1963).
 449. А. Шишловский, С. И. Вавилов, Phys. Zs. Sowjetunion 5, 379 (1934).

- 450. Д. Н. Шигорин, Н. Волкова, А. Пискунов, А. Гуревич,

- 430. Д. П. Шпоррин, П. Боякова, П. Ппокупов, П. Турсви, Оптика и спектроскопия 12, 657 (1962).
 451. Э. В. Шпольский, УФН 77, 321 (1962).
 452. Э. В. Шпольский, УФН 80, 255 (1963).
 453. Э. В. Шпольский, Э. А. Гирджияускайте, Оптика и спектроскопия 4, 620 (1958).
- 454. Э. В. Шпольский, А. А. Ильина, Л. А. Климова, ДАН СССР 87, 935 (1952).
- 455. Э. В. Шпольский, Л. А. Климова, Изв. АН СССР 23, 23 (1959). 456. Э. В. Шпольский, Л. А. Климова, Оптика и спектроскопия 7, 852 (1959).
- 457. Э. В. Шпольский, Л. А. Климова, Р. И. Персонов, Оптика и спектроскопия 13, 341 (1962).