

УДК 541.141.6

ЭКСИПЛЕКСЫ В ВЫСОКОВОЗБУЖДЕННЫХ ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЯХ

© 2014 г. М. В. Алфимов*, В. Г. Плотников*, В. А. Смирнов**,
В. Я. Артюхов***, Г. В. Майер***

*Центр фотохимии РАН

119421, Москва, ул. Новаторов, 7а

**Институт проблем химической физики РАН

142432, Московская обл., Черноголовка, просп. Академика Семенова, 1

E-mail: vas@icp.ac.ru

***Томский государственный университет

634050, Томск, просп. Ленина, 36

Поступила в редакцию 05.11.2013 г.

Развивается механизм переноса энергии от высоковозбужденных триплетных ароматических молекул, включающий стадию образования эксиплекса между высоковозбужденной молекулой донора энергии и невозбужденной молекулой акцептора энергии. Дана интерпретация экспериментальных данных по форме и интенсивности полос триплет-триплетного поглощения и вероятности переноса энергии. При этом используются результаты квантово-химических расчетов значений энергии высоковозбужденных триплетных состояний молекул толуола и бензола.

DOI: 10.7868/S0023119714030028

Ранее нами [1] был предложен механизм переноса энергии от высоковозбужденных триплетных ароматических молекул, включающий стадию образования эксиплекса между высоковозбужденной молекулой донора энергии и невозбужденной молекулой акцептора энергии. Процесс переноса энергии электронного возбуждения от многоатомных молекул, возбужденных в высокие триплетные состояния T^* , играет важную роль во многих процессах фотохимии и радиационной химии [2–4], поэтому исследование механизма этого процесса необходимо для понимания и предсказания различных реакций с участием высоковозбужденных состояний.

Схема уровней энергии системы и наиболее вероятных процессов представлена на рис. 1.

В отличие от процессов переноса энергии с участием нижних триплетных состояний, время жизни которых относительно велико ($\sim 10^{-3}$ – 10 с), с процессом переноса энергии в этом случае конкурируют быстротекающие процессы внутренней конверсии между триплетными состояниями, которые приводят к уменьшению времени жизни триплетного T^* состояния молекулы донора энергии. При энергетическом интервале между состояниями молекулы донора T^* и расположенным ниже триплетным состоянием ≤ 1 – 1.5 эВ, вероятность процесса внутренней T - T -конверсии между этими состояниями при условии, что состояния имеют одинаковую орбитальную природу, лежит в интервале значений 10^{11} – 10^{12} с $^{-1}$ [5] и, соответственно

время жизни высоковозбужденного триплетного состояния мало. Малое время жизни приводит к существенному отличию процесса переноса энергии с участием T^* -состояний от случая процессов переноса энергии с участием нижнего триплетного состояния T_1 . Вероятность межмолекулярного T - T -переноса определяется обменным электронным взаимодействием [6], и ее величина экспоненциально уменьшается с ростом расстояния между молекулами донора и акцептора энергии (R). Отсюда следует, что перенос энергии с участием высоковозбужденных триплетных состояний может конкурировать с процессом внутренней конверсии только при малых расстояниях между донором и акцептором энергии. Как и в случае других типов безызлучательных переходов константа скорости T - T -переноса энергии зависит от величины фактора Франка–Кондона, которая определяется через интеграл перекрытия соответствующего спектра излучения донора энергии и спектра поглощения акцептора [6]. Величина его при разнице электронных энергий состояний, участвующих в переходе, E_{if} , превышающей ширины вибронных полос излучения и поглощения, экспоненциально уменьшается с ростом E_{if} .

Согласно оценке, сделанной в [2], среднее расстояние переноса энергии из высшего состояния октадехтеронафталина на толуол ~ 6 А, что, по существу, соответствует непосредственному контакту молекул. Для случая триплет-триплетного

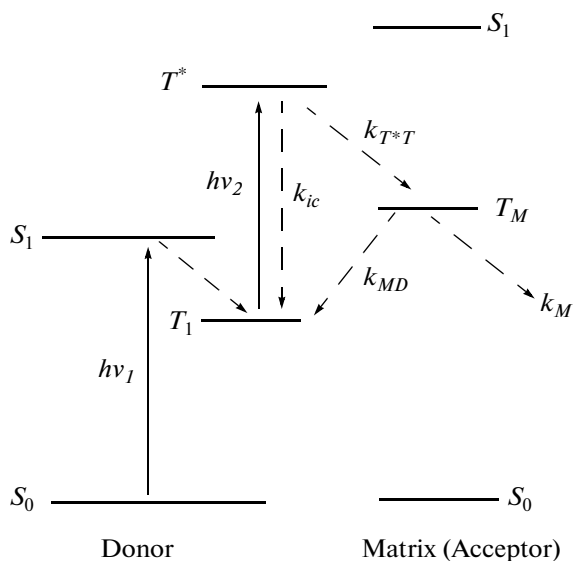


Рис. 1. Схема электронных состояний и основных переходов при переносе энергии с высших триплетных уровней.

переноса энергии с участием нижних триплетных состояний эта величина составляет $\sim 10\text{--}15 \text{ \AA}$ [6].

В настоящей работе развивается выдвинутое в [1] утверждение, что основной причиной высокой эффективности переноса энергии из высших триплетных состояний, наблюдающейся для ряда систем, является процесс образования триплетных эксиплексов между донором и акцептором энергии.

Эффективность переноса энергии с верхних триплетных состояний молекулы донора на молекулы акцептора, являющиеся обычно молекулами растворителя (матрицы), характеризуется коэффициентом β необратимого переноса энергии из состояния T^* с учетом возможного частичного обратного переноса энергии от молекул растворителя в состояние T_1 [7]. Его величина представляет собой произведение величины эффективности переноса энергии из состояния T^* и эффективности процесса миграции энергии по молекулам растворителя и связана с кинетическими параметрами системы следующим образом:

$$\beta = \frac{k_{T^*T}}{k_{T^*T} + k_{ic}} \frac{k_M}{k_M + k_{MD}}, \quad (1)$$

где k_{T^*T} — константа скорости T - T -переноса энергии от молекулы донора на молекулу растворителя, k_{ic} — константа скорости распада состояния T^* в результате процесса внутренней конверсии, k_M — сумма констант скорости миграции и релаксации энергии в растворителе и k_{MD} — константа скорости возврата энергии электронного возбуждения на молекулу донора (рис. 1). Из (1) видно, что величина β наиболее критично зависит от величины k_{T^*T} , которая экспоненциально

уменьшается с увеличением расстоянием между молекулами и ростом дефекта резонанса перехода E_{if} , что приводит к уменьшению величины β .

Убедительные доказательства существенного возрастания эффективности переноса с уменьшением величины R были получены для случая растворов ароматических аминов в уксусной кислоте и ацетоне, где величина β имеет повышенное значение. Этот факт был связан с образованием комплексов молекулы кислоты и ацетона с аминами [8]. При этом комплекс с кислотой обусловлен образованием водородной связи, а с ацетоном диполь-дипольным и, в некоторой степени, электронным донорно-акцепторным взаимодействием. Образование таких комплексов приводит к уменьшению расстояния между взаимодействующими молекулами, росту константы скорости переноса энергии и величины β .

Еще больший рост величины параметра β наблюдается в случае растворов ароматических соединений в растворе толуола [8–10]. Кроме возрастания величины β происходит длинноволновое смещение полосы T - T -поглощения по сравнению с ее положением в спиртовых растворах и уширение ее вибронной структуры. Эти эффекты существенно зависят от энергии возбуждения молекулы донора, как это следует из данных табл. 1 и рис 2. Из приведенных данных видна тенденция уменьшения величины сдвига с уменьшением энергии триплетного состояния. Эта особенно четко проявляется при сравнении данных для одной и той же молекулы (трифенилен и пирен). Однако следует иметь в виду, что существует несколько причин сдвига полос поглощения. В частности, для неполярных молекул ароматических углеводородов существенным является влияние дисперсионных и динамических поляризованных взаимодействий с растворителем. Величина сдвига полосы в первом случае зависит от разности поляризуемостей молекул в комбинированных состояниях, а во втором — от силы осциллятора электронного перехода. Наши измерения для первых синглет-синглетных переходов дают величину сдвига в интервале $100\text{--}200 \text{ см}^{-1}$. Близкие значения наблюдаются и для других типов молекул [11]. Отсюда следует, что кроме двух названных механизмов сдвига полос существует и третий, вклад которого уменьшается с уменьшением энергии триплетного состояния. При уменьшении энергии возбужденного триплетного состояния от $\sim 46000 \text{ см}^{-1}$ происходит резкое падение величины β и $\Delta\Gamma$. Уменьшение величины β происходит на порядок при изменении энергии триплетного состояния на $\sim 5000 \text{ см}^{-1}$, при этом уменьшение $\Delta\Gamma$ превышает 1000 см^{-1} .

Межмолекулярное взаимодействие в этих системах в основном состоянии осуществляется за счет дисперсионного взаимодействия π -электронов и слабого взаимодействия дипольного мо-

мента молекулы толуола, величина которого составляет $0.4 D$ [12], с отрицательно заряженными атомами углерода ароматических колец, заряд которых возникает вследствие смещения σ -электронной плотности $C-N$ -связей от атома водорода к атому углерода. Несмотря на малую величину этого взаимодействия, которое не проявляется в электронных спектрах, оно играет важную роль, поскольку обеспечивает существование слабосвязанных пар донор-акцептор, роль которых, как мы увидим, резко возрастает в возбужденном состоянии. С ростом величины β коррелирует увеличение ширины вибронных полос $\Delta\Gamma$ триплет-триплетного поглощения молекул доноров электронной энергии и величина смещение полосы поглощения в матрице толуола по сравнению с растворами в этаноле (ΔE , рис. 2, табл. 1) [8–10]. Эти эффекты могут быть объяснены существенным увеличением межмолекулярного взаимодействия при возбуждении молекулы донора электронной энергии в высокое триплетное состояние с образованием триплетного эксиплекса с молекулой толуола [1].

Для обсуждения этого вопроса необходимы данные по энергиям триплетных состояний молекул акцепторов энергии. В литературе очень мало экспериментальных данных по положению высших триплетных состояний эффективных акцепторов – толуола и бензола. Лишь для молекулы бензола известно положение высоковозбужденного триплетного состояния ${}^3E_{2g}$ [13]. Для молекулы толуола такие данные отсутствуют, что, в частности, связано с трудностью экспериментального наблюдения маловероятных $T-T$ оптических переходов (например, типа $\pi-\sigma^*$). Отметим, что высшие триплетные состояния, оптический переход в которые из первого T -состояния маловероятен, могут принимать участие в процессах переноса энергии при подходящей ориентации молекул донора и акцептора энергии. В связи с этим нами рассчитаны энергии высших триплетных состояний молекул толуола и бензола с использованием квантово-химического метода молекулярных орбиталей с частичным пренебрежением дифференциального перекрытием со специальной спектроскопической параметризацией [14]. Результаты приведены в табл. 2. Можно видеть хорошее согласие теоретических и известных экспериментальных значений.

Перейдем к обсуждению механизма образования эксиплекса указанного типа. Рассмотрим систему электронных состояний, включающих возбужденное триплетное состояние молекулы донора триплетной энергии с волновой функцией φ_1 и энергией E_0 , и ряд триплетных электронных состояний молекулы акцептора энергии ψ_n , энергия которых E_n близка к энергии E_0 . Энергия состояний отсчитывается от энергии нижнего триплетного состояния донора. Эти состояния связа-

Таблица 1. Сдвиги спектров триплет-триплетного поглощения (ΔE_{TT}) в толуоле относительно этанола. E_{T^*} – энергия высоковозбужденного триплетного уровня

№ п/п	Соединение	E_{T^*}	ΔE_{TT}
		см ⁻¹	
1	Трифенилен	46530	575
1'	Трифенилен	37100	190
2	Нафталин	45590	600
3	2,3-Диметилнафталин	45090	490
4	2,7-Диметилнафталин	44420	475
5	Фенантрен	42160	430
6	Антрацен	38430	510
7	1,2-Бензантрацен	37010	370
8	Пицен	36105	255
9	1,2-Бензпирен	36515	335
10	1,12-Бензперилен	37640	500
11	Пирен	41040	570
11'	Пирен	36030	330

ны обменным электронным взаимодействием V_{1n} . Отметим, что поскольку речь идет о высоковозбужденных состояниях, вклад в их образование могут давать ридберговские орбитали атомов, входящих в молекулу. Поскольку размер этих орбиталей растет квадратично с ростом главного квантового числа, их учет может быть существенным при вычислении обменных межмолекулярных взаимодействий при больших расстояниях. Оптический переход из нижнего триплетного со-

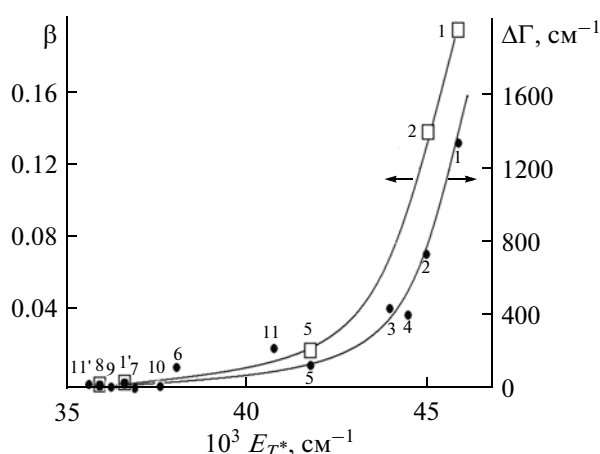


Рис. 2. Зависимость ширины вибронных полос спектров $T-T$ -поглощения ($\Delta\Gamma$) и вероятности переноса энергии из высших триплетных уровней (β) от энергии высоковозбужденного триплетного состояния (нумерация соответствуют соединениям в табл. 1).

Таблица 2. Расчетные значения энергии триплетных состояний молекул бензола и толуола (см^{-1})*. В скобках указаны известные экспериментальные значения энергии состояний [12, 14]

Номер состояния	Толуол	Бензол
1	28850- $\pi\pi^*$ (28705)	29620- $\pi\pi^*$ B_{1u}^- (29500)
2	37050- $\pi\pi^*$	38430- $\pi\pi^*$ E_{1u}^-
3	37620- $\pi\sigma^*$	38430- $\pi\pi^*$ E_{1u}^-
4	37680- $\pi\pi^*$	41540- $\pi\sigma^*$
5	41980- $\pi\sigma^*$	43980- $\pi\sigma^*$
6	42480- $\pi\sigma^*$	43980- $\pi\sigma^*$
7	43750- $\pi\pi^*$	44300- $\pi\pi^*$ B_{2u}^-
8	45270- $\pi\sigma^*$	46790- $\pi\sigma^*$
9	45670- $\pi\sigma^*$	46790- $\pi\sigma^*$
10	50000- $\pi\sigma^*$	52290- $\pi\sigma^*$
11	52780- $\pi\pi^*$	54870- $\pi\pi^*$ E_{2g}^+
12	54700- $\pi\pi^*$	54870- $\pi\pi^*$ E_{2g}^+ (52950)

* В случае молекулы толуола вследствие неплоскостной структуры CH_3 -группы разделение электронных состояний на состояния $\pi\pi^*$ - и $\pi\sigma^*$ -типа является приближенным.

стояния молекулы донора φ_0 с энергией E_0 при этом разрешен в дипольном приближении только в состояние φ_1 , т.е. величина матричного элемента $d = \langle \varphi_0 | \hat{d} | \varphi_1 \rangle$, где \hat{d} – оператор дипольного момента, не равна нулю.

При представлении волновой функции системы в виде разложения по функциям ψ_n и φ_1 имеем:

$$\varphi_i = c_{j1}\varphi_i + \sum_n c_{jn}\psi_n, \quad (2)$$

где c_{j1} и c_{jn} – коэффициенты. Полагая функции в разложении (2) ортонормированными, из условия нормировки (2) имеем:

$$|c_{j1}|^2 + \sum_n |c_{jn}|^2 = 1 \text{ и } \sum_j |c_{j1}|^2 = 1. \quad (3)$$

Кроме волновых функций возбужденных состояний молекул акцепторов вклад в (2) могут давать также функции, отвечающие состояниям переноса электрона с молекулы донора энергии на молекулу толуола. Вклад этих состояний растет с ростом энергии возбуждения. Однако для рассматриваемых молекул ароматических углеводородов их вклад не может быть определяющим, поскольку энергия возбуждения рассматриваемых состояний T^* не превышает 6 эВ, а потенциал ионизации на 1.5–2 эВ больше [16]. Кроме того, энергия

электронного сродства молекулы толуола (и бензола) отрицательна и составляет ~ 1 эВ [16]. Учет этих состояний не может приводить к расщеплению исходных состояний донора и, следовательно, к уширению спектра, а приводит лишь к его сдвигу.

Получить аналитическое выражение для энергий системы с волновыми функциями можно только для специальных случаев. Проиллюстрируем общие закономерности на простейшем примере двух взаимодействующих состояний φ_1 и ψ_1 . Выражение для энергии электронных состояний системы может быть записано в виде:

$$E_{1,2} = \frac{E_0 + E_1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{4V^2 + (E_0 - E_1)^2}, \quad (4)$$

где V – матричный элемент взаимодействия состояний с энергиями E_0 и E_1 . Если $E_0 = E_1$, то энергии электронных состояний равны $E^{(1)} = E_0 + |V|$ и $E^{(2)} = E_0 - |V|$, а расщепление вырожденных без учета взаимодействия состояний составляет $2|V|$. При этом нижнее по энергии состояние является связывающим, а верхнее отталкивающим. Если $E_1 > E_0$ и $E_1 - E_0 \gg |V|$, то $E^{(1)} = E_0 + V^2/(E_1 - E_0)$ и $E^{(2)} = E_1 - V^2/(E_1 - E_0)$. Из этих выражений следует, что энергетический сдвиг состояний системы молекул донора и акцептора достигает максимума при квазивырождении энергии их электронных состояний. При этом происходит делокализация возбужденного состояния по всей системе. С увеличением разности энергий состояний их сдвиг уменьшается. При условии постоянства матричного элемента взаимодействия это уменьшение обратно пропорционально разности энергий взаимодействующих состояний.

Результаты работ [8, 9] по зависимости спектров T - T -поглощения нафталина, его метилзамещенных и трифенилена от растворителя показывают, что максимальное смещение и уширение вибранных спектров при переходе от растворителя этилового спирта к толуолу наблюдается при энергии T^* -состояния около 45500 см^{-1} (5.7 эВ). Длинноволновое смещение при этом составляет $\sim 600 \text{ см}^{-1}$ (табл. 1). Из данных таблицы видно, что в этой же области лежат два триплетных состояния $\pi\sigma^*$ молекулы толуола, энергетический интервал между которыми составляет 400 см^{-1} . Можно приближенно оценить величину матричного элемента: $V \approx 600 \text{ см}^{-1}$. Эта величина является промежуточной между величиной матричного элемента триплет-триплетного переноса энергии по C–C-связям в полимерах ($\sim 3000 \text{ см}^{-1}$ [17]) и величиной обменного взаимодействия, которым определяется ширина триплетной экситонной зоны в кристаллах ароматических углеводородов ($\sim 10 \text{ см}^{-1}$ [18]), что служит непосредственным доказательством существования эксиплекса. С уменьшением энергии возбуждения донора триплетной энергии величина длинноволнового

смещения полосы T - T -поглощения уменьшаются, как следует из (4).

Образование триплетного эксиплекса с энергией возбуждения около 5.7 эВ приводит к возникновению двух или более близко расположенных электронных состояний, в оба из которых разрешен оптический переход из T_1 -состояния молекулы, поскольку их волновые функции при $E_1^0 \approx E_2^0$ имеют близкий вклад волновой функции ψ_1 , переход в которое из нижнего триплетного состояния донора разрешен. Величина расщепления состояний меньше частоты оптически активных колебаний молекул в спектре T - T -поглощения (~ 1500 см $^{-1}$). Это приводит к уширению вибронных спектров T - T -поглощения ароматических молекул при использовании в качестве растворителя толуола по сравнению с растворами в этаноле. Уширение будет тем больше, чем ближе расположены по энергии триплетные состояния молекул донора и акцептора, что и наблюдается экспериментально [8, 9]. По мере уменьшения энергии T^* -состояния донора уширение уменьшается, поскольку исчезает расщепление состояний. Необходимо отметить еще одну причину уширения спектра. Она заключается в том, что равновесные ядерные координаты в состоянии эксиплекса, соответствующему T^* -состоянию, должны существенно отличаться от координат комплекса в основном или T_1 -состоянии молекулы ароматического углеводорода. Оптический переход в состояние эксиплекса происходит при ядерных координатах, не совпадающих с равновесными, что также приводит к уширению вибронных полос. Естественно, что при этом играют роль и факторы неоднородного уширения. Несмотря на небольшую точность определения энергетических характеристик вследствие размытия спектров, закономерности зависимости их от структуры молекул и положения T^* -состояний проявляются достаточно четко (рис. 2).

Учет вклада конфигураций с переносом заряда, возрастающий с ростом энергии возбуждения, приводит к увеличению энергии связи эксиплекса и некоторому сдвигу уровней энергии, но не к их расщеплению. Можно надеяться, однако, что для описания относительного сдвига энергии T^* -состояния в толуоле по сравнению с растворами в этаноле этот вклад нивелируется.

Остановимся еще на влиянии образования эксиплекса на вероятность оптического T - T^* -перехода в системе. Величина силы осциллятора оптического перехода из нижнего триплетного состояния молекулы донора в ψ_j состояние системы равна:

$$\begin{aligned} f_{0j} &= \frac{2}{3} E_{0j} \left| \langle \varphi_0 | \hat{d} | \psi_j \rangle \right|^2 = \\ &= \frac{2}{3} E_{0j} |c_{1j}|^2 \left| \langle \varphi_0 | \hat{d} | \varphi_1 \rangle \right|^2 = \frac{2}{3} E_{0j} |c_{1j}|^2 d^2, \end{aligned} \quad (5)$$

где E_{0j} – энергия перехода. Если величины E_{0j} заменить средним значением E_{01} , сумма сил осцилляторов переходов во все состояния j системы с учетом второго из соотношений (2) будет равна

$$\sum_j f_j = \frac{2}{3} E_{01} d_{01}^2. \quad (6)$$

Сумма сил осцилляторов переходов во все состояния системы, состоящей из донора и акцептора, при сделанных предположениях равна силе осциллятора перехода в состояние изолированной молекулы донора энергии. Отклонения от соотношения (6) возможны вследствие неортогональности функций донора и акцептора и вклада в волновую функцию (2) функций состояний, энергия которых существенно отличается от энергии E_{01} так, что последние не перекрываются с полосой поглощения донора. Поскольку при обработке экспериментальных данных суммирование по j включает только состояния, перекрывающиеся с полосой поглощения (реально производится интегрирование только по полосе поглощения для изолированного донора и эксиплекса), выражение (5) дает верхнюю оценку. По данным работы [9] сила осциллятора T - T -перехода для молекул, указанных в табл. 1, с точностью до 20% сохраняет свое значение при замене растворителя спирта, где не обнаруживается эксиплекса, на толуол.

Отметим, что уширение и длинноволновый сдвиг спектра T - T -поглощения в области $\sim 23\,500$ см $^{-1}$ молекулы нафталина в бензоле по сравнению с раствором в циклогексане наблюдались в [19]. Сдвиг полосы поглощения, при этом, составляет 570 см $^{-1}$, а уширение ее – 310 см $^{-1}$. Обработка спектров этой работы показывает, что силы осцилляторов полосы в растворе циклогексана и бензола равны (с точностью до $\sim 5\%$). Поскольку положение триплетных состояний молекул толуола и бензола в этой области энергии T^* -состояния нафталина близки (табл. 2) причиной наблюдаемых эффектов и в этом случае является образование триплетного эксиплекса. Одним из критериев образования эксиплексов описанного типа является приближенное сохранение силы осциллятора T - T -перехода при образовании эксиплекса.

Необходимо остановиться на работе [20], в которой исследовались спектры T - T -поглощения нафталина в кристаллах дурола. Было найдено, что, в отличие от растворов в толуоле, в дуроле не происходит существенного уширения спектра T - T -поглощения в области $\sim 25\,000$ см $^{-1}$. Этот факт свидетельствует об отсутствии образования эксимеров в этом случае. Причиной этого может быть отсутствие у молекулы дурола дипольного момента и экранировка его π -системы СН_3 -группами.

Из данных табл. 1 и 2 видно, что энергия T^* -состояния молекул антрацена, 1,2-бензантрацена и пирена близка к расчетному значению энергии

второго триплетного состояния толуола либо меньше ее. Отсутствие интенсивных процессов переноса энергии в этих системах говорит о том, что во всех трех случаях энергия T^* -состояния донора меньше энергии второго триплетного состояния толуола и, следовательно, при низких температурах и быстрых процессах колебательной релаксации процесс T - T -переноса маловероятен.

В случае молекулы фенантрена процесс переноса энергии с участием второго триплетного состояния толуола энергетически возможен. Однако, вследствие большого дефекта резонанса ($\sim 5000 \text{ см}^{-1}$), величина которого превышает ширину вибранных полос оптических переходов в ароматических молекулах, вероятность этого процесса невелика по сравнению с процессом внутренней T - T -конверсии.

Таким образом, совокупность экспериментальных фактов можно объяснить, предположив, что первичный этап T - T -переноса энергии электронного возбуждения при квазивырождении электронных состояний донора и акцептора электронной энергии в рассмотренных системах включает в себя образование эксиплекса молекул донора и акцептора энергии. При этом происходит уменьшение расстояния между молекулами донора и акцептора и рост эффективной константы скорости переноса. Механизм процесса включает в себя быстропротекающий процесс внутренней T - T -конверсии в эксиплексе с переходом в нижнее T_1 -состояние акцептора без изменения формальной кинетики. В связи с этим не исключено существование изотопического H/D эффекта в процессе переноса энергии. Подчеркнем, что эксиплекс образуется только в возбужденном триплетном состоянии, но не в T_1 -состоянии и поэтому не препятствует миграции энергии по нижним триплетным состояниям матрицы толуола [2, 4].

Отметим в заключение, что предложенная модель близка к модели, описывающей возбужденные синглетные состояния димеров молекул красителей [21], когда $E_1^0 = E_2^0$ в (4) и взаимодействие состояний красителей определяется диполь-дипольным взаимодействием. Отличие состоит в том, что величина расщепления состояний в димере больше, чем для триплетных состояний и вероятность оптического перехода обычно сильно отличается для двух состояний димера, поскольку оптический переход из основного состояния системы разрешен в возбужденные состояния обоих молекул, образующих комплекс.

Образование эксимеров и эксиплексов ароматических молекул в синглетных и триплетных состояниях обсуждалось в [21–24]. Следует отметить также участие таких эксиплексов в фотохимических реакциях, например, в реакциях циклоприсоединения [25] и переноса электрона [26]. Однако, в отличие от настоящей работы, речь везде шла о нижних триплетных и синглетных состояниях, в то время

как здесь обсуждаются высоковозбужденные состояния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 13_03_00696).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алфимов М.В., Плотников В.Г., Смирнов В.А. // Докл. АН. 2013. Т. 450. № 4. С. 420.
2. Алфимов М.В. Перенос энергии и двухступенчатые процессы с участием триплетных состояний. Дис... докт. физ.-мат. наук. М., 1972.
3. Багдасарьян Х.С. Двухквантовая фотохимия. М.: Наука, 1976.
4. Плотников В.Г., Смирнов В.А., Алфимов М.В. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 4. С. 291.
5. Plotnikov V.G. // Int. J. Quantum. Chem. 1979. V. 16. № 3. P. 527.
6. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шавердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1977. С. 311.
7. Alfimov M.V., Batekha L.G., Sheck Yr. B., Gerko V.I. // Spectrochim. Acta. 1971. V. 27A. № 3. P. 328.
8. Смирнов В.А., Назаров В.Б., Герко В.И., Алфимов М.В. // Оптика и спектроскопия. 1975. Т. 39. № 2. С. 296.
9. Alfimov M.V., Gerko V.I., Popov L.S., Razumov V.F. // Chem. Phys. Lett. 1977. V. 50. № 3. P. 398.
10. Попов Л.С., Герко В.И., Разумов В.Ф., Алфимов М.В. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1978. Т. 42. № 2. С. 328.
11. Бахшиев Н.Г. Молекулярная спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1972.
12. Осипов О.А., Малкин В.И. Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа, 1965.
13. Astier R., Meyer Y.H. // Chem. Phys. Lett. 1969. V. 3. № 6. P. 399.
14. Артюхов В.Я., Галеева А.И. // Изв. вузов. Физика. 1986. № 11. С. 96, 102.
15. Нурмухаметов Р.Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М.: Химия, 1971.
16. Гуревич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. М.: Наука, 1974.
17. Каплан И.Г., Плотников В.Г. // Химия высоких энергий. 1967. Т. 1. № 12. С. 507.
18. Давыдов А.С. Теория твердого тела. М.: Наука, 1976.
19. Bensasson R., Land E.J. // Trans. Faraday. Soc. 1971. V. 67. P. 1904.
20. Haertel H., Khelladi F.Z., Ostertag R. // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 30. № 3. P. 472.
21. Kasha M., Rawls H.R., El-Bayoumi M.A. // Pure Appl. Chem. 1965. V. 11. № 3–4. P. 371.
22. Балтрон Дж., Койл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978.
23. Brigleb G., Shuster H., Herre W. // Chem. Phys. Lett. 1969. V. 4. № 2. P. 53.
24. Pabs M., Lunkenheimer B., Kohn A. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. № 16. P. 8335.
25. Lewis F.D. // Acc. Chem. Res. 1979. V. 12. № 4. P. 152.
26. Kuzmin M.G., Soboleva I.V., Dolotova E.V. // Advances in Physical Chemistry. 2011. V. 2011. Article ID 813987.