

С.Г. Карицкая

Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия  
(E-mail: sv.karitskaya@rambler.ru)

## Фотосенсибилизированный синглетный кислород и кислородные комплексы в возникновении и изменении пространственно-неоднородной люминесценции в растворах антрахинона

Основное содержание исследования составляет анализ процессов, приводящих к неоднородной по пространству и времени люминесценции (к так называемым люминесцирующим пространственно-временным структурам), наблюдаемой в видимой области ( $\lambda_{\max} = 490$  нм) при ультрафиолетовом (УФ) облучении антрахинона в насыщенных кислородом растворах и в полимерных матрицах. Экспериментально регистрируемая люминесценция приписывается фотопродукту: кетильному радикалу антрахинона, чья концентрация в ходе иницируемых УФ излучением фотохимических реакций периодически возрастает и убывает в различных и разрозненных точках реакционного пространства. В работе обоснована значимость реакции тушения триплетных состояний молекул антрахинона кислородом  $O_2(^3\Sigma_g^-)$ , обсуждена возможность генерации синглетного кислорода  $O_2(^1\Delta_g)$  на больших расстояниях от реакционного центра вследствие переноса электронно-колебательного возбуждения на молекулу растворителя и подчеркнута существенная роль сенсибилизированного синглетного кислорода в перераспределении концентраций реагентов и фотопродуктов. Предложена модель возникновения и развития пространственно-неоднородной люминесценции растворов антрахинона, включающая фотосенсибилизированное образование синглетного кислорода и диффузию кислородных комплексов с молекулами растворителя. Главное достоинство предлагаемой модели, учитывающей возникновение и присутствие именно синглетного кислорода  $O_2(^1\Delta_g)$ , — возможность не только объяснить экспериментально наблюдаемые эффекты возникновения и развития пространственно-временных структур, но и предсказать условия изменения, характер поведения начальной стадии их развития и конечный результат. Обсуждаемая в работе зависимость феномена от концентрации растворенного кислорода может найти применение в сенсорных приложениях.

*Ключевые слова:* люминесценция, антрахинон, синглетный кислород, пространственно-временные структуры, кислородные комплексы.

*Памяти профессора Ж.С. Акылбаева посвящается.*

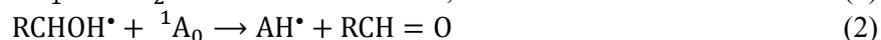
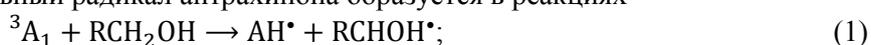
В открытых системах, далеких от равновесия, постоянно обменивающихся энергией с окружающей средой, возникают эффекты кооперативного самосогласования, проявляющиеся в виде возникновения упорядоченных структур из неупорядоченных [1]. Широта возможного применения таких структур объясняет неиссякаемый интерес к проблемам их образования в самых различных по своей природе системах — социальных, экономических, биологических, физических, химических.

Наблюдению пространственно-временных структур (ПВС) в химических системах посвящено значительное количество работ, например [2–8]. При этом большинство схем, определяющих процессы возникновения различного рода ПВС, предполагают многостадийность и содержат химические реакции, в ходе которых одни вещества генерируют люминесцирующий продукт, другие — ингибируют его появление. Компоненты, обуславливающие образование ПВС, могут содержаться в виде исходных веществ в растворах либо появляться как фотопродукты в ходе реакций.

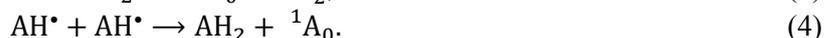
Возникновение неоднородной в пространстве и времени люминесценции наблюдалось при ультрафиолетовом облучении антрахинона в ряде жидких растворов и в полимерных матрицах [8–12]. Появление ПВС в этих растворах сопровождается образованием люминесцирующего фотопродукта (предположительно, кетильного радикала антрахинона), концентрация которого в ходе химических реакций периодически возрастает и убывает в различных и разрозненных точках реакционного пространства. Эволюцию структур характеризуют три этапа развития: индукционный период, «быстрая» и «медленная» стадии. Процессы эволюции ПВС в этих системах являются медленными, а сами образующиеся люминесцирующие структуры имеют макроскопические размеры, что представ-

ляется удобным с точки зрения экспериментального изучения. Было изучено влияние на образование и развитие ПВС таких факторов, как интенсивность и длительность УФ облучения; кратковременное (в течение 2–5 мин) прерывание облучения, свидетельствующее о наличии эффекта памяти о предыстории развития структур; концентрация молекул антрахинона; тип растворителя; толщина облучаемого слоя; граница раздела фаз; скорость потока раствора [8–13]. Показано, что необходимым условием образования ПВС в реакциях, включающих фотохимические стадии, является присутствие растворенного кислорода [6–11]. Так, при УФ-облучении обескислороженных растворов антрахинона различной концентрации практически сразу (менее 0,1 с) регистрируется однородная по пространству и времени люминесценция по всему ходу лазерного луча без дальнейшего образования ПВС; при этом интенсивность свечения возрастает на 1–2 порядка по сравнению с люминесценцией воздушнонасыщенных растворов в зависимости от концентрации сенсибилизатора [8, 9]. Кроме того, в облучаемой ультрафиолетом зоне воздушнонасыщенных растворов антрахинона скачкообразно появляются участки с механизмом превращений, характерных для деаэрированных растворов.

Схема многостадийного процесса, включающего радикальные реакции с растворенным кислородом для спиртовых растворов антрахинона, приведена в [9]. В соответствии с этой схемой ответственный за люминесценцию кетильный радикал антрахинона образуется в реакциях



и ингибируется в ходе реакций



Здесь  ${}^1A_0$  и  ${}^3A_1$  — соответственно синглетное и триплетное состояния антрахинона;  $RCH_2OH$  — спирт;  $AN^\bullet$  — кетильный радикал антрахинона (люминесцирующий фотопродукт);  $RCHON^\bullet$  — радикал спирта;  $HO_2^\bullet$  — гидропероксильный радикал;  $RCH=O$  — альдегид (в случае изопропанола — ацетон);  $AN_2$  — гидрохинонная форма антрахинона.

Согласно Теренину, реакциями радикала  $AN^\bullet$  с  $HO_2^\bullet$  с пероксидным (перекисным) радикалом

спирта  $RCH \begin{matrix} \text{ОН} \\ \diagup \\ \text{О} - \text{О}^\bullet \end{matrix}$  и его рекомбинацией с радикалом спирта  $RCHON^\bullet$  можно пренебречь по сравнению с быстрой реакцией  $AN^\bullet$  с  $O_2$  (реакция 3) [14].

В неспиртовых растворах ( $C_6H_6$ ,  $CCl_4$ ) образование фотопродукта, наблюдаемое в экспериментах, в виде кетильных радикалов антрахинона  $AN^\bullet$  по схеме отрыва атома водорода от молекулы спирта и присоединение его к молекуле антрахинона невозможно. Кетильный радикал  $AN^\bullet$  в таких растворителях образуется по иной схеме:



Первичным фотохимическим процессом в этом случае является взаимодействие возбужденной молекулы антрахинона с невозбужденной, что приводит к образованию кетильного радикала  $AN^\bullet$  и радикала антрахинона  $A^\bullet$ , образующегося в результате отрыва атома водорода от молекулы антрахинона. Аналогичные реакции были установлены для бензофенона с бензолом и ароматическими углеводородными растворителями [15, 16].

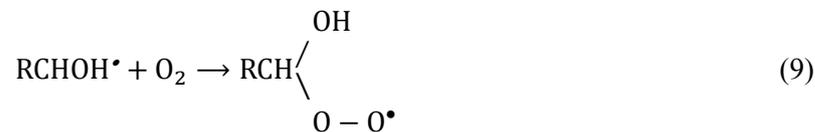
Согласно указанной схеме, молекулы кислорода способны дезактивировать возбужденные триплетные молекулы антрахинона, переводя их в основное состояние. А.Н. Теренин [14] указывает на это, но в приведенной им схеме реакций в растворах антрахинона в изопропаноле в присутствии кислорода реакцию тушения триплетного антрахинона кислородом не записывает. О.В. Зиньковская [6] при изучении фоторасслоения в растворах акридина приводит такую реакцию, но не рассматривает ее при анализе процессов образования и развития ПВС. В [8] отмечается значимость процесса тушения кислородом триплетных состояний антрахинона, но не указывается, какой кислород получается в результате дезактивации триплет-триплетной пары. Между тем известно [17], что при тушении триплетного состояния красителей в растворах генерируется именно синглетный кислород  $O_2({}^1\Delta_g)$ , при-

чем для подавляющего большинства сенсibilизаторов практически каждая молекула красителя при тушении генерирует молекулу синглетного кислорода.

Приведенная в [9] совокупность реакций, в отличие от представленных ранее, не исключает участие синглетного кислорода, который может генерироваться в ходе реакции



и в дальнейшем взаимодействовать с радикалами в реакции (3) и реакции

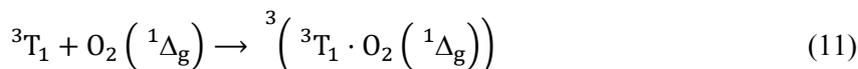


Принципиальная особенность реакции (8) заключается в том, что в растворе в результате протекания этого процесса образуется именно синглетный кислород. При участии синглетного кислорода реакции (3) и (9) становятся разрешенными по спину и должны протекать более эффективно с возбужденной частицей, коей является  $O_2({}^1\Delta_g)$ , по сравнению с реакцией взаимодействия с триплетным (инертным) кислородом  $O_2({}^3\Sigma_g^-)$ .

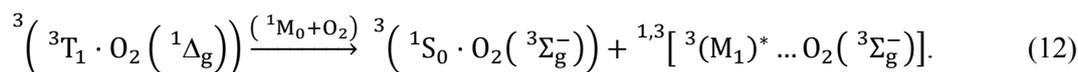
Известно, что для многих растворителей (включая метиловый и изопропиловый спирты) триплетное состояние экспериментально не обнаружено. Предполагается, что оно является отталкивающим и может не проявляться в спектрах поглощения и излучения. Тем не менее, на них может передаваться энергия внутри двойных или тройных комплексов, содержащих кислород [18].

Если существование кислородных комплексов с невозбужденным растворителем является в настоящее время неоспоримым фактом (работы А.П.Лосева и др., Институт атомной и молекулярной физики, г. Минск), то предположение о существовании комплексов с триплетным растворителем, возникающих в растворах в процессе переноса энергии, является необходимым допущением, позволяющим интерпретировать экспериментальные факты.

Возникновение малоустойчивых комплексов — триплетная молекула метилового спирта и триплетная молекула кислорода, синглетный кислород и метиловый спирт в основном состоянии — отмечалось в [18]. В этой работе изучались изменения запрещенного излучательного  ${}^3T_1 \rightarrow {}^1S_0$  перехода в комплексе кислород–спирт и зависимость различных индуцированных в процессе столкновений излучательных переходов от геометрии столкновения партнеров. В [18] обсуждается возможность переноса энергии к триплетному состоянию растворителя от триплетного сенсibilизатора, связанного в комплексе с синглетным кислородом. Такие комплексы могут возникать в результате вторичных реакций. На первой стадии молекула сенсibilизатора  ${}^1S_0$  поглощает энергию и переходит в возбужденное триплетное состояние  ${}^3T_1$ . При повторном столкновении триплетная молекула сенсibilизатора образует комплекс с синглетной молекулой кислорода:



и в дальнейшем такой комплекс может дезактивироваться, передавая энергию молекуле М растворителя по схеме

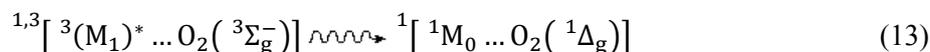


Эффективность слияния  ${}^3T_1 \cdot O_2 ({}^1\Delta_g)$  обсуждалась в работе [19], а на возможность существования относительно устойчивых кислородных комплексов растворителей указывают экспериментальные данные [20], объяснить которые невозможно без признания данного факта. Существование комплексов электронно- и колебательно возбужденного растворителя с кислородом заведомо отвергать нельзя. На продолжительное время существования структур с возбужденным колебательным состоянием указывал А.И. Бурштейн [21].

Таким образом, нельзя исключить, что, наряду с возникновением синглетного кислорода в процессе тушения триплетных состояний антрахинона триплетным кислородом, возможна реакция переноса энергии, в ходе которой контактный кислородный комплекс растворителя поглощает энергию

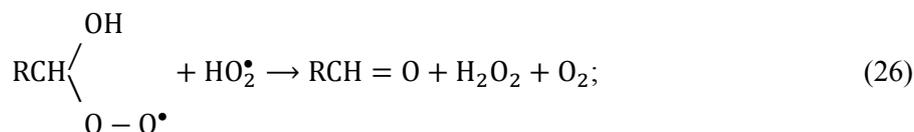
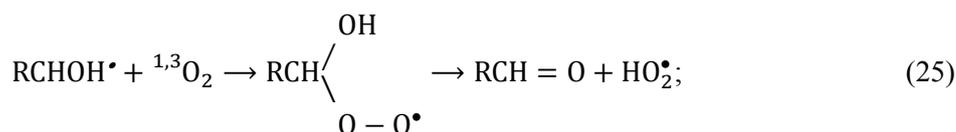
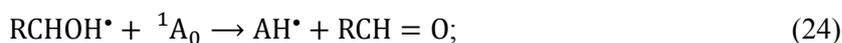
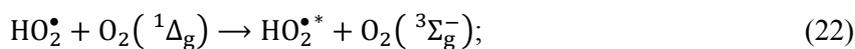
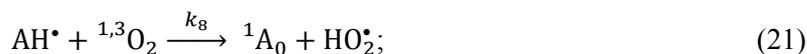
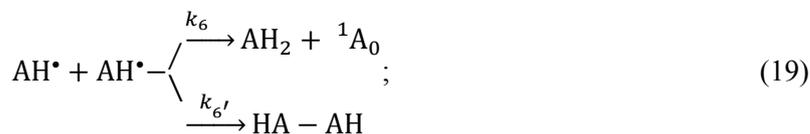
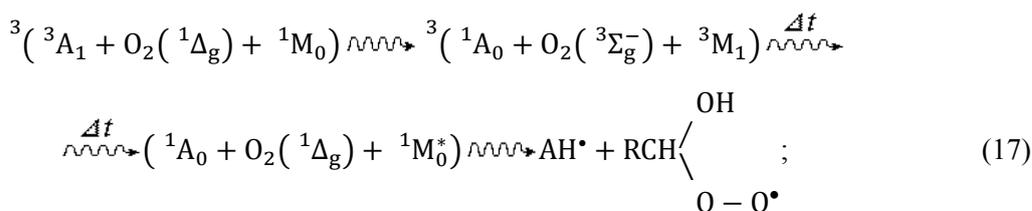
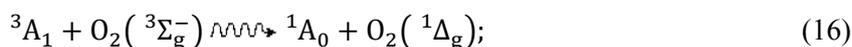
(даже если энергия его образования равна нулю) и переходит в возбужденное состояние с последующим переносом энергии на растворитель.

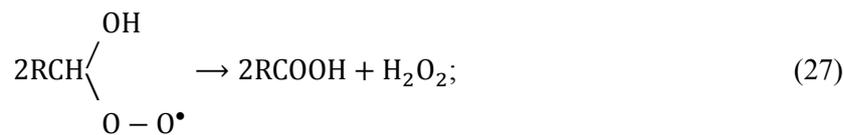
Мы полагаем, что именно дальнейшая дезактивация триплетного состояния растворителя по схеме



позволяет объяснить генерацию синглетного кислорода через определенный промежуток времени в новых точках макроскопического реакционного пространства раствора и его влияние на формирование ПВС. Время жизни синглетного кислорода в жидких растворах может составлять от нескольких единиц до нескольких десятков микросекунд [18]. За это время возбужденные состояния растворителя могут осуществить сотни столкновений и преодолеть в растворе, в процессе диффузии, достаточно большие расстояния (десятки, сотни ангстрем).

Если учесть реакции, приводящие к возникновению кетильного радикала в неспиртовых растворах антрахинона, и реакции, в результате которых концентрации антрахинона и  $AH^\bullet$  изменяются и зависят от концентрации кислорода в растворе, то кинетическая схема, описывающая процессы возникновения и развития ПВС, может быть записана следующим образом:





где  $HA-AH$  — фотопинакон;  ${}^1M_0$  и  ${}^3M_1$  — соответственно невозбужденная и возбужденная молекулы спирта;  $RCH=O$  — альдегид (в случае изопропанола — ацетон);  $\Delta t$  — время. Указанные константы скоростей реакций имеют следующие значения:  $k_6=10^5 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$  [18],  $k_7 \approx 10^8 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$  [9],  $k_8 = 10^8 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$  [18] (определяется диффузией кислорода и  $k_8 \rightarrow 0$  при  $[\text{O}_2] \rightarrow 0$  [9]),  $k_{10} = 3 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$  [18],  $k_5 \ll k_7$  и  $k_6 + k_6 \approx 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$  [9].

Рассматриваемая схема, в отличие от предложенных ранее [9, 14], дополнена реакциями (16–20, 22). Среди них ключевой реакцией, позволяющей прогнозировать появление ПВС в растворах антрахинона, на наш взгляд, является реакция (17), включающая в себя как перенос энергии, так и химические взаимодействия.

Совокупность реакций (14–28) можно разбить на три характерные стадии (группы), позволяющие на качественном уровне проанализировать появление и развитие ПВС в спиртовых растворах антрахинона в зависимости от соотношения начальных концентраций антрахинона  ${}^1A_0$  и синглетного кислорода  ${}^1\text{O}_2$ .

*Стадия 1: реакции (14–17).* В ходе реакций (14–16) при непрерывном УФ освещении спиртовых растворов антрахинона накапливается синглетный кислород  $\text{O}_2({}^1\Delta_g)$  до полного исчезновения растворенного триплетного кислорода  $\text{O}_2({}^3\Sigma_g^-)$ , концентрация которого в растворе может составлять, в зависимости от начальных условий эксперимента,  $10^{-6} \div 10^{-3}$  моль/л.

Реакция (17) свидетельствует об участии триплетных молекул растворителя в процессах диссипации энергии. Поскольку перераспределение энергии внутри комплекса происходит гораздо быстрее протекания химических реакций, то вероятность образования комплекса, включающего триплетное

состояние растворителя, выше вероятности образования перекисного радикала  $\text{RCH}\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{O} - \text{O}^\bullet \end{matrix}$  (реакции

17,23,25). Перекисный радикал спирта образуется спустя время  $\Delta t$ , обусловленное диффузией такого комплекса в растворе, приводящей к перераспределению люминесцирующего фотопродукта.

Постулируя этот процесс, мы фактически возвращаемся к модели моль-оксида, предложенной в 1935 г. Шенбергом, развитой Шенком и дополненной идеей Каутского об окислении молекул красителей синглетным кислородом, с той лишь принципиальной разницей, что в процессе диффузии не синглетный кислород преодолевает значительные расстояния (порядка 1–5 нм), а триплетная молекула растворителя  ${}^3M_1$ , которая, связываясь с молекулой триплетного кислорода в процессе столкновения, образует слабый комплекс  ${}^3M_1 \dots \text{O}_2({}^3\Sigma_g^-)$ , называемый Шенбергом моль-оксидом. В дальнейшем этот комплекс может либо распасться, генерируя радикалы спирта, либо дезактивироваться, генерируя вновь синглетный кислород на значительном расстоянии от триплетной молекулы сенсibilизатора. Не исключена передача энергии возбуждения от одной молекулы растворителя другой в комплексе столкновения  ${}^3M_1 \dots \text{O}_2({}^3\Sigma_g^-)$  по экситонному механизму.

Образовавшийся синглетный кислород в дальнейшем участвует в процессах окисления (модель Каутского). Если концентрация антрахинона в растворе на порядок и более превышает концентрацию растворенного кислорода, то даже после передачи энергии каждой молекуле триплетного кислорода от возбужденных молекул антрахинона в растворе останется значительное количество триплетного сенсibilизатора. Именно на этом основании реакцией (16) можно пренебречь в случае малых концентраций растворенного кислорода ( $10^{-5} - 10^{-7}$  моль/л) и в случае больших концентраций антрахинона ( $10^{-3} - 10^{-4}$  моль/л).

Учет реакции (17) в кинетической схеме образования ПВС в растворах позволяет объяснить экспериментально наблюдаемое пороговое значение интенсивности энергии возбуждения [6, 7, 9], ниже которого фиксируется однородная по пространству и времени слабая люминесценция растворов без образования ПВС. По-видимому, не случайно это значение энергии совпадает с энергией, необходимой для возбуждения комплекса  $({}^3A_1 \dots \text{O}_2({}^1\Delta_g)) \rightleftharpoons (\text{O}_2({}^3\Sigma_g^-) \dots {}^3M_1)$ .

*Стадия 2: реакции (18–20).* На последующих стадиях процесса генерируются люминесцирующий фотопродукт  $\text{АН}^\bullet$ , радикал антрахинона  $\text{А}^\bullet$ , образующийся в результате отрыва атома водорода от молекулы антрахинона, и гидрохинонная форма антрахинона  $\text{АН}_2$ . На этом этапе в каждом последующем цикле из трех реакций (18–20) за время, равное времени жизни комплексов  $[\text{}^3\text{M}_1 \dots \text{O}_2(\text{}^3\Sigma_g^-)]$  и  $[\text{}^1\text{M}_0 \dots \text{O}_2(\text{}^1\Delta_g)]$ , происходит дальнейшее уменьшение количества триплетного антрахинона и накопление первичного фотопродукта  $\text{АН}^\bullet$ .

В частности, простой расчет показывает, что при концентрациях антрахинона и кислорода соответственно  $[\text{А}] = 10^{-3}$  и  $[\text{}^3\text{O}_2] = 10^{-4}$  моль/л в результате реакций (14–17) образуется  $[\text{}^1\text{O}_2] = 10^{-4}$ ,  $[\text{}^1\text{A}_0] = 10^{-4}$  моль/л и остается  $[\text{}^3\text{A}_1] = 8 \cdot 10^{-4}$  моль/л. В процессе реакций (18–20) генерируются радикалы  $\text{АН}^\bullet$ , концентрация которых равна

$$[\text{АН}^\bullet] = 10^{-4}(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \dots + \frac{1}{n}),$$

где  $n$  — количество циклов реакций (18–20). Выражение в скобках представляет собой геометрическую прогрессию, сумма членов которой при  $n \rightarrow \infty$  равна 2. Следовательно, после протекания реакций (14–20) концентрации станут следующими:  $[\text{}^3\text{A}_1] = 6 \cdot 10^{-4}$ ;  $[\text{АН}^\bullet] = 2 \cdot 10^{-4}$ ;  $[\text{А}^\bullet] = 10^{-4}$ ;  $[\text{АН}_2] = 10^{-4}$ ;

$$[\text{}^1\text{A}_0] = 10^{-4}, [\text{}^1\text{O}_2] = 10^{-4}, [\text{}^3\text{O}_2] = 0 \text{ и } \left[ \text{RCH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{O} - \text{O}^\bullet \end{array} \right] = 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Учет экзотермической реакции (20) при условии, что константа скорости рекомбинации двух радикалов  $\text{АН}^\bullet$  (19) выше, чем константа скорости их образования ( $k_6 + k_6' > k_7$ ), позволяет понять постепенное уменьшение концентрации  $\text{}^3\text{A}_1$  и интенсивное накопление тепла по ходу лазерного луча. В эксперименте это приводит к выплеску люминесцирующего продукта из данной локальной области в направлении, перпендикулярном к первичной люминесцирующей зоне, и расслоению последней под влиянием диффузии и градиента температур [10, рис. 1].

*Стадия 3: реакции (21–28).* Классическая кинетическая схема образования фотопродукта в спиртовых растворах антрахинона [14] не позволяет наращивать концентрацию кислорода относительно исходной. Приведенная выше совокупность реакций этой группы свидетельствует о том, что кислород может восстановиться в реакциях (26) и (28). Вместе с тем, само образование исходного пероксидного радикала, являющегося источником регенерации кислорода в (26), уже требует взаимодействия кислорода и радикала спирта (25, первая часть реакции). В результате же возможной рекомбинации двух радикалов  $\text{НО}_2^\bullet$  (28) порождается лишь одна молекула кислорода. Таким образом, исходная концентрация кислорода может только убывать. Принимая во внимание реакцию (17), можно объяснить исчезновение первоначально растворенного кислорода  $\text{O}_2(\text{}^3\Sigma_g^-)$  в растворе и генерацию

промежуточного продукта  $\text{RCH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{O} - \text{O}^\bullet \end{array}$ , чья концентрация окажется равной исходной концентрации растворенного кислорода.

В процессе разложения этого радикала (вторая часть реакции 25) генерируются радикалы  $\text{НО}_2^\bullet$  с последующим образованием кислорода (28). Даже если предположить, что скорость реакции разложения пероксидного радикала спирта во много раз превышает скорость других реакций с участием этого промежуточного продукта, то полное его разложение сгенерирует  $\text{НО}_2^\bullet$  в количестве, не превы-

шающем концентрацию исходного  $\text{RCH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{O} - \text{O}^\bullet \end{array}$  или, что то же, концентрацию исходного растворенного кислорода, и, согласно реакции (28), концентрация вновь образовавшегося кислорода будет как минимум вдвое меньше исходной.

Учет реакций (21) и (27) позволяет спрогнозировать уменьшение концентрации растворенного кислорода почти в 6 раз, в то время как концентрация антрахинона в каждом цикле уменьшается лишь в 3 раза. При этом понижение концентрации кислорода за счет фотохимических реакций происходит быстрее, чем выравнивание концентраций за счет диффузии в слое и транспорте кислорода в раствор через границу раздела раствор — газ. В момент, когда концентрация синглетного кислорода в данной локальной области становится равной нулю, ПВС в рассматриваемой области исчезают, и

происходит скачкообразный переход к механизму превращений, характерному для деаэрированных растворов.

В дальнейшем, в ходе второго этапа, старт которого начинается с новых уменьшенных концентраций  $A_0$  и  $O_2$ , но в присутствии  $AN_2$ , весь процесс возникновения и развития ПВС повторяется. Поскольку в каждом из этих этапов наблюдается колебание концентраций кислорода и фотопродукта, то интенсивность люминесценции и форма локальных зон будут изменяться.

После нескольких продолжительных этапов, в ходе которых антрахинон [ $^1A_0$ ] и кислород [ $^3O_2$ ] восстанавливаются в меньших количествах по сравнению с предыдущим этапом, антрахинон так же, как и кислород постепенно исчезает ( $[^1A_0]_n \rightarrow 0$  и  $[O_2]_n \rightarrow 0$ ). Экспериментально в результате продолжительного (3–5 ч., в зависимости от толщины образца) УФ облучения раствора наблюдается «срастание» разрозненных мелких люминесцирующих зон, и по всему ходу лазерного луча регистрируется однородная люминесценция.

Вследствие того, что скорость уменьшения концентрации кислорода [ $O_2$ ] выше скорости уменьшения концентрации антрахинона [ $^1A_0$ ] и скорости диффундирования кислорода из внешней среды, в процессе возникновения и развития ПВС реализуются следующие четыре ситуации.

1. *Деаэрированный раствор.* Отсутствие реакций (16, 17, 21, 22, 25-28) и образование люминесцирующего фотопродукта  $AN^*$  в результате реакций (18, 20, 23, 24) объясняет экспериментально наблюдаемое при УФ-облучении обескислороженных растворов практически мгновенное возникновение однородной по пространству и времени зеленой люминесценции, приписываемой кетильному радикалу антрахинона, без образования ПВС [8, 9]. Протекание реакции (19) фотовосстановления кетона до гидрохинонной формы приводит к деструкции кетильного радикала, сопровождающейся на опыте обесцвечиванием длительно облучаемого раствора и деформацией спектров поглощения и люминесценции [9, рис. 3.9].

2. *Концентрация молекул кислорода в растворе много меньше концентрации антрахинона.* Молекул кислорода настолько мало, что преобладают условия предыдущего случая ( $I, [O_2]=0$ ). ПВС будут наблюдаться только в том случае, если молекул кислорода окажется достаточно, чтобы осуществился хотя бы один этап, состоящий из нескольких циклов, после которого концентрация кислорода станет меньше настолько, что его будет недостаточно для осуществления очередного этапа. Именно этим можно объяснить экспериментально наблюдаемое резкое сокращение индукционного периода возникновения ПВС при уменьшении концентрации растворенного кислорода и наличие пороговой концентрации кислорода, ниже которой ПВС не наблюдаются [8, 9, 11].

3. *Концентрация растворенного кислорода соизмерима или незначительно меньше концентрации антрахинона.* В этом случае 40 % триплетных молекул антрахинона израсходуется на первых двух стадиях (реакции 14–17, 18–20) и образуется 30%  $AN^*$ , кислород «выгорит»: [ $^1,^3O_2$ ]=0, а концентрация пероксидных радикалов спирта станет равной начальной концентрации триплетного кислорода. Реакции (21) и (22) в этом случае можно исключить из кинетической схемы так же, как и первую часть реакции (25). Вторая часть (25) даст соответствующую концентрацию радикалов  $[HO_2^*]$ , которые в дальнейшем (28) сгенерируют  $^3O_2$  с концентрацией, в 6 раз меньшей концентрации предыдущего этапа. Оставшиеся 60 % триплетных молекул антрахинона участвуют в реакциях (23, 24). Существенным является то, что в процессе реакции (17) генерируется не только фотопродукт  $AN^*$ , но и пе-

роксидный радикал спирта  $RCH \begin{matrix} OH \\ / \\ O - O^* \end{matrix}$ , концентрация которого составляет  $10^{-4}$  моль/л. Именно раз-

ложение этого соединения (реакция 28) обеспечивает регенерацию пусть даже незначительного количества молекул исчезнувшего кислорода ( $\sim 10^{-6}$  моль/л) и появление минимального количества радикала  $HO_2^*$  (реакции 25, 26, 28). Это приводит к нарастанию концентрации  $HO_2^*$  в процессе реакции (21), только теперь включившейся в процесс. Простые вычисления показывают, что в дальнейшем цикл из реакций (19, 21, 28) позволит нарастить концентрацию  $[A_0] \approx [AN_2]$  и концентрацию кислорода [ $O_2$ ] до значений

$$\frac{[A_0]_{нач}}{[A_0]_{конеч}} \cong 3; \quad \frac{[O_2]_{нач}}{[O_2]_{конеч}} \cong 6.$$

Впоследствии начнется второй этап, старт которого реализуется с новых, уменьшенных концентраций  $A_0$  и  $O_2$ , но в присутствии  $AH_2$ , что позволяет, исходя из реакции (20), получить  $[AH^*]=2[AH_2]$ , весь процесс повторится.

Поскольку в каждом из этих циклов происходит колебание концентраций кислорода и фотопродукта, то люминесцирующие области будут появляться в начале каждого цикла и исчезать к концу цикла, чтобы вновь появиться в начале следующего. Индукционный период в этом случае будет обусловлен не только интенсивностью лазерного излучения [9, 12] и накоплением радикалов спирта

$RCHOH^*$ , но и накоплением перекисных радикалов  $RCH\begin{matrix} OH \\ | \\ O - O^* \end{matrix}$  и первоначальной концентрацией

$AH^*$  (реакция 17).

Развитие люминесцирующих зон связано с накоплением  $AH^*$  в ходе реакции (23), а их сохранение лимитируется одной из реакций (21, 25–28). После продолжительного времени, включающего несколько больших этапов, концентрация синглетного кислорода (как и триплетного) стремится к нулю, и процесс протекает как выше рассмотренный предельный случай 2 (когда  $[O_2] \ll [A_0]$ ).

Очевидно, что при снижении интенсивности лазерного облучения индукционный период времени возникновения ПВС растет [12], поскольку чем меньшее количество квантов света поглощено раствором, тем меньше образуется триплетных молекул антрахинона  $^3A_1$ , следовательно, тем меньше синглетного кислорода. Поэтому скорость реакции образования первичного фотопродукта  $AH^*$  и пероксидного радикала спирта (17) упадет. Концентрация кетильного радикала  $AH^*$  в единицу времени сократится, что приведет к снижению яркости первичной люминесцирующей зоны. Аналогичное уменьшение яркости первичной люминесцирующей зоны произойдет и при уменьшении концентрации  $^1A_0$ , что согласуется с экспериментом. Затем первичная зона должна будет разрастаться в результате инициирования реакций (23–28). Поскольку передача энергии от  $^3A_1$  к  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  происходит за время порядка  $10^{-6} \div 10^{-9}$  с, то время протекания реакций (23–28) должно быть много больше, чем время протекания реакций (14–17).

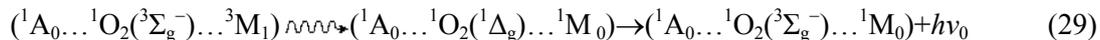
4. *Концентрация молекул кислорода преобладает над концентрацией антрахинона.* Здесь, в зависимости от исходной концентрации молекул антрахинона в растворе, возможны два альтернативных варианта:

а) *насыщенные растворы антрахинона*,  $[A] \geq 3 \cdot 10^{-5}$  моль/л. В результате реакций (14–17) выгорает весь триплетный антрахинон. Количество образовавшегося фотопродукта  $AH^*$  будет равно первоначальной концентрации триплетных молекул  $^3A_1$ . Отсутствие триплетного антрахинона и избышек кислорода приведут к инициированию реакций (21, 22, 25 (вторая часть), 27, 28). Реакции (18, 20, 23–25 (первая часть)) будут заторможены. Это приведет к постепенному уменьшению концентраций  $^1A_0$  и  $O_2$  до тех пор, пока полученная в последующем цикле концентрация кислорода не сравняется с концентрацией антрахинона. Далее процесс будет развиваться по схеме случая 3 (когда  $[O_2] < [A_0]$  или  $[O_2] \approx [A_0]$ ). В течение всего этого периода будут наблюдаться ПВС с различным распределением интенсивности и формы по всему облучаемому пространству. При дальнейшем УФ-облучении ПВС исчезают и образуется единая, равномерно люминесцирующая область, что свидетельствует об уменьшении концентрации молекул кислорода в реакционной зоне с большей скоростью, чем уменьшение концентрации молекул антрахинона. После длительного воздействия УФ излучения на раствор люминесценция исчезает и не появляется при повторном облучении, что указывает на полное расходование исходного сенсибилизатора, подтверждаемое экспериментальными данными [9], фиксирующими деструкцию фотопродукта;

б) *низкоконцентрированные растворы антрахинона*,  $[A_0] < 3 \cdot 10^{-5}$  моль/л. В этом случае молекул антрахинона будет недостаточно для прохождения даже одного периода и визуально будет наблюдаться слабо люминесцирующая зона по всему ходу лазерного луча без образования ПВС [8, 9, 12].

Известно, что интенсивность люминесценции синглетного кислорода в ацетоне очень мала. В воде такую люминесценцию наблюдать не удастся [22], в связи с тем, что энергия возбуждения быстро рассеивается на колебательные моды растворителя [23]. Интенсивность люминесценции синглетного кислорода в четыреххлористом углероде максимальна по сравнению с другими растворителями. По-видимому, этим можно объяснить отсутствие визуального наблюдения ПВС в растворах антрахинона в ацетоне и четыреххлористом углероде.

Для растворов антрахинона в бензоле (и толуоле) порогового значения энергии возбуждения лазером, вероятно, будет достаточно для образования АН<sup>\*</sup>:  $E_{\text{бензола}}^{\Gamma} = 3,66 \text{ eV} (29510 \text{ см}^{-1})$  [24], но излучательная дезактивация синглетного кислорода



во много раз быстрее, чем его взаимодействие с бензолом ( $M$  — молекула растворителя, в данной реакции — молекула бензола). Вследствие этого распространение люминесцирующей зоны в глубь раствора не наблюдается. Возможно, что для этих растворителей вторая и третья стадии эволюции ПВС могли бы наблюдаться в присутствии катализаторов, ускоряющих реакцию  ${}^1\text{O}_2({}^1\Delta_g) + M$ , или в областях раствора, где синглетный кислород будет удерживаться (например, на границе раздела твердое тело—жидкость). Этим и можно объяснить появление люминесцирующих зон и на поверхности цилиндра, закрепленного в кювете с раствором антрахинона в бензоле (толуоле), и на границе поверхности стекло—раствор. Поскольку важным является наличие самой поверхности раздела фаз, а не химический состав твердого тела, то это объясняет независимость наблюдаемого эффекта от состава инородного тела в растворах бензола и толуола [9,10].

Проведенный на основе литературных и экспериментальных данных качественный анализ механизма образования неоднородной люминесценции облучаемых ультрафиолетом растворов антрахинона позволил обосновать:

- значимость реакции тушения возбужденных состояний антрахинона кислородом, в ходе которой генерируется синглетный кислород;
- возможность образования синглетного кислорода на больших расстояниях от реакционного центра вследствие переноса электронно-колебательного возбуждения на молекулу растворителя;
- существенное влияние синглетного кислорода на тушение люминесценции фотопродукта.

Таким образом, образование синглетного кислорода  $\text{O}_2({}^1\Delta_g)$ , а также диффузия синглетного кислорода и/или кислородных комплексов, которые затем генерируют синглетный кислород в различных точках реакционного пространства, определяют появление и развитие неоднородной люминесценции в спиртовых растворах антрахинона. Для окончательного подтверждения правильности высказанных предположений необходимо проведение квантово-химических расчетов, позволяющих на цифровом материале отразить соотношение констант скоростей отдельных реакций.

Характерная особенность люминесцирующих ПВС, обсуждаемая в работе, — зависимость от наличия и концентрации растворенного кислорода — может найти применение в сенсорных приложениях.

### Список литературы

- 1 Haken H. Self-organization / H. Haken. Scholarpedia. — 2008. — Vol. 3(8):1401. [Electronic resource]. — Access mode: <http://www.scholarpedia.org/article/Self-organization>.
- 2 Beck M.T. One, two and three-dimensional spatially periodic chemical reactions / M.T. Beck, & Z.B. Varadi // Nature Physical Science. — 1972. — Vol. 235(53). — P. 15–16.
- 3 Жаботинский А.М. Концентрационные автоколебания / А.М. Жаботинский. — М.: Наука, 1974. — 178 с.
- 4 Yamazaki I. Oscillatory behavior in photoreaction of 1,5-naphthyridine in cyclohexane solution / I. Yamazaki, M. Fujita, H. Baba. Photochemistry and Photobiology. — 1976. — Vol. 23(1). — P. 69–70.
- 5 Николис Г. Самоорганизация в неравновесных системах / Г. Николис, И. Пригожин. — М.: Мир, 1979. — 512 с.
- 6 Зиньковская О.В. Фоторасслоение в тонких слоях растворов акридина: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 – «Физическая химия» / О.В. Зиньковская. — М., 1983. — 150 с.
- 7 Виноградов Л.З. Образование и люминесценция пространственно-временных структур при протекании фотохимических реакций в растворах органических соединений / Л.З. Виноградов, А.А. Крашенинников, А.В. Шабли // Оптика и спектр. — 1990. — Т. 68. В.6. — С. 1399–1402.
- 8 Акылбаев Ж.С. Люминесцирующие пространственно-временные структуры в концентрированных растворах антрахинона / Ж.С. Акылбаев, С.Г. Карицкая, Г.А. Кецле, С.Г. Пономарев // Изв. НАН РК. — 1994. — Т. 2. — С. 63–69.
- 9 Карицкая С.Г. Диагностика полей температур и скоростей люминесцентными методами: дис. ... канд. техн. наук: 01.04.14 – «Теплофизика и теоретическая теплотехника» / С.Г. Карицкая. — М., 1997. — 166 с.
- 10 Карицкая С.Г. Люминесценция структур, образующихся в водно-спиртовых растворах антрахинона / С.Г. Карицкая // Журн. прикл. спектр. — 2003. — 70, № 2. — С. 237–240.
- 11 Карицкая С.Г. Математическое моделирование процессов фотоиндуцированных неустойчивостей в растворах антрахинона / С. Г. Карицкая // В мире научных открытий. Сер. «Математика. Механика. Информатика». — 2013. — № 2.1(38). — С. 141–154.

- 12 Karitskaya S.G. An induction period in the formation of the dissipative structures in solutions of anthraquinone / S.G. Karitskaya, S. Ponomarev // *International Journal of Advanced and Applied Sciences*. — 2017. — Vol. 4(5). — P. 91–93.
- 13 Карицкая С.Г. Способ измерения скоростей потоков жидкостей в микроканалах / С.Г. Карицкая, С.Г. Пономарев // Патент на изобретение Российской Федерации: МПК G01N 21/64 (2006.01). — № RU 2620985 / Заявл. 24.02.2016; Опубл. 30.05.2017, Булл. № 16.
- 14 Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и органических соединений / А.Н. Теренин. — Л.: Наука, 1967. — 616 с.
- 15 Schuster D.I. Photochemistry of ketones in solution. XXXVIII. On the mechanism for photoreduction of benzophenone in benzene. Evidence for self-quenching of benzophenone triplets in solution and for H-abstraction from benzophenone ground state / D.I. Schuster, T.M. Weil // *J. Am. Chem. Soc.* — 1973. — Vol. 95 (12). — P. 4091–4097.
- 16 Davidson R.S. Photoreduction of benzophenone in aromatic hydrocarbon solvents / R.S. Davidson, R. Wilson // *Mol. Photochem.* — 1974. — Vol. 6(2). — P. 231–234.
- 17 Красновский А.А. Люминесценция при фотосенсибилизированном образовании синглетного кислорода в растворах / А.А. Красновский. Возбужденные молекулы. Кинетика превращений. — Л.: Наука, 1982. — С. 32–60.
- 18 Кобзев Г.И. Теоретическое исследование основного и первых возбужденных электронных состояний кислородных комплексов столкновений: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 – «Физическая химия» / Геннадий Игоревич Кобзев. — Караганда, 1996. — 176 с.
- 19 Кецле Г.А. Влияние магнитного поля на замедленную люминесценцию кислородонасыщенных растворов красителей / Г.А. Кецле, М.Г. Кучеренко // *ЖПС*. — 1989. — Т. 51. — № 1. — С. 40–47.
- 20 Losev A.P. The perturbing effect of solvents on the luminescence rate constant of singlet molecular oxygen / A.P. Losev, I.N. Nichiporovich, I.M. Byteva, N.N. Drozdov, I.F.A. Jhghami // *Chemical Physics Letters*. — 1991. — 181(1). — P. 45–50. DOI: 10.1016/0009-2614(91)90219-Y.
- 21 Бурштейн А.И. Молекулярно-кинетические аспекты химической физики конденсированного состояния / А.И. Бурштейн // *Успехи химии*. — 1978. — Т. 47. — Вып. 2. — С. 212–233.
- 22 Красновский А.А. (мл.) Люминесценция синглетного кислорода в растворах фотосенсибилизаторов / А.А. Красновский // *Журнал прикладной спектроскопии*. — 1980. — Т. 32. — Вып. 5. — С. 852–856.
- 23 Ермолаев В.Л. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения / В.Л. Ермолаев, Е.М. Бодунов, Е.Б. Свешникова, Т.А. Шахвердов. — Л.: Наука, 1977. — 311 с.
- 24 Мак-Глинн С. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния / С.Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита. — М.: Мир, 1972. — 448 с.

С.Г. Карицкая

### **Антрахинон ертінділерінде кеңістік бойынша біртекті емес люминесценцияның пайда болуына және өзгерісіне жарық әсерінен туындайтын синглет оттегі мен оттегі кешендердің ықпалы**

Оттегімен қанықтырылған ертінділеріндегі немесе полимер матрицасындағы антрахинонға ультракүлгін нұрымен әсер еткенде максимумы  $\lambda_{\max} = 490$  нм толқын ұзындығы сәйкес келетін уақыт және кеңістік бойынша біртекті емес люминесценцияның пайда болуына әкелетін физикалық үдерістер талданған. Эксперимент жүзінде уақыт және кеңістік бойынша біртекті емес фотохимиялық люминесценция құбылысы кеңістіктің әртүрлі өңірлерінде біресе күшейетіндігі, біресе әлсірейтіндігі байқалған. Антрахинонның триплет күйіндегі молекуласының молекулалық оттегімен  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  әсерлесуі барысында синглет күйіндегі оттегінің  $O_2(^1\Delta_g)$  пайда болатындығы талданып, молекулаларда электрондық тербеліс нәтижесінде олар алыс қашықтыққа таралу мүмкіндігі туралы болжам жасалған. Ультракүлгін нұрының әсерінен синглет күйіндегі оттегі пайда болып, пайда болған оттегі молекуласымен ертінді молекуласының кешені алыс қашықтыққа диффузиялауы мүмкіндігіне жүгінген. Оттегінің синглет күйінде пайда болу мүмкіндігі арқылы кеңістік және уақыт бойынша біртекті емес люминесценцияның түсіндіріп қоймай, жалпы фотохимиялық реакцияның жүру бағыты туралы болжауға мүмкіндік береді. Жұмыс тұжырымдарын сезгіш тетіктер құрастыру үшін пайдалануға болатындығы туралы қорытынды жасалған.

*Кілт сөздер:* люминесценция, антрахинон, синглет күйіндегі оттегі, кеңістік-уақыт бойынша біртекті емес құрылым, оттегі комплексі.

## Photosensitized singlet oxygen and oxygen complexes in the occurrence and change of spatially inhomogeneous luminescence in solutions of anthraquinone

The purpose of the present work is an analysis of the processes leading to inhomogeneous in space and time luminescence (the so-called luminescent spatial and temporal structures), which is observed in the visible region ( $\lambda_{\max} = 490$  nm) with ultraviolet (UV) radiation of anthraquinone in oxygenated solutions and polymer matrices. Experimentally recorded luminescence is attributed to the photoproduct: ketil radical of anthraquinone, the concentration of which in the course of photochemical reactions initiated by UV radiation periodically increases and decreases in different and isolated points of the reaction space. In the paper the importance of the quenching reaction of triplet states of anthraquinone molecules with oxygen  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  was justified, the possibility of generating of singlet oxygen  $O_2(^1\Delta_g)$  at large distances from the reaction center due to the transfer of vibronic excitation to the solvent molecule was discussed and the significant role of sensitized singlet oxygen in the redistribution of concentrations of reagents and photoproducts was emphasized. A model was proposed for the emergence and development of the spatially inhomogeneous luminescence of anthraquinone solutions, including photosensitized formation of singlet oxygen and diffusion of the oxygen complexes with solvent molecules. The main advantage of the proposed model, which takes into account the occurrence and presence of singlet  $O_2(^1\Delta_g)$  oxygen, is in the opportunity not only to explain the experimentally observed effects of the emergence and development of spatial-temporal structures, but also to predict the conditions of change, the nature of the behavior of the initial stage of their development and the final result. The discussed in the work dependence of the phenomenon on the concentration of dissolved oxygen can be used in sensory applications.

*Keywords:* luminescence, anthraquinone, singlet oxygen, spatial temporal structures, oxygen complexes.

### References

- 1 Haken, H. (2008). Self-organization. *Scholarpedia*, Vol. 3, 8, 1401. Retrieved from <http://www.scholarpedia.org/article/Self-organization>.
- 2 Beck, M.T., & Varadi, Z.B. (1972). One, two and three-dimensional spatially periodic chemical reactions. *Nature Physical Science*, Vol. 235, 53, 15–16.
- 3 Zhabotinskii, A.M. (1974). *Kontsentratsionnye avtokolebaniia [Concentration self-oscillations]*. Moscow: Nauka [in Russian].
- 4 Yamazaki, I., Fujita, M., & Baba H. (1976). Oscillatory behavior in photoreaction of 1,5-naphthyridine in cyclohexane solution. *Photochemistry and Photobiology*, Vol. 23, 1, 69–70.
- 5 Nicolis, G., & Prigogine, I. (1979). *Samoorhanizatsiia v neravnovesnykh sistemakh [Self-organization in Non-Equilibrium Systems]*. Moscow: Mir [in Russian].
- 6 Zinkovskaia, O.V. (1983). Fotorassloenie v tonkikh sloiakh rastvorov akridina [Photo stratification in thin layers of acridine solutions]. *Candidate's thesis*. Moscow [in Russian].
- 7 Vinogradov, L.Z., Krasheninnikov, A.A., & Shablya, A.V. (1990). Obrazovanie i liuminestsentsiia prostranstvenno-vremennykh struktur pri protekaniі fotokhimicheskikh reaktcii v rastvorakh orhanicheskikh soedinenii [Formation and luminescence of spatial-temporal structures due to occurrence of photochemical reactions in solutions of organic compounds]. *Optika i spektr – Optics and Spectroscopy*, 68 (6), 822–823 [in Russian].
- 8 Akylbaev, Zh.S., Karitskaya, S.G., Ketsle, G.A., & Ponomarev, S.G. (1994). Liuminestsiruiushchie prostranstvenno-vremennye struktury v kontsentrirrovannykh rastvorakh antrakhinona [Luminescent spatial-temporal structures in the concentrated solutions of anthraquinone]. *Izvestiia NAN RK – News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series of physical and mathematical*, 2(177), 63–69 [in Russian].
- 9 Karitskaya, S.G. (1997). Diahnostika polei temperatur i skorostei liuminestsentnymi metodami [Diagnosis of temperature and velocity fields by luminescence methods]. *Candidate's thesis*. Moscow [in Russian].
- 10 Karitskaya, S.G. (2003). Liuminestsentsiia struktur, obrazuiushchikhsia v vodno-spirtovykh rastvorakh antrakhinona [Luminescence of Structures Formed in Aqueous Alcohol Solutions of Anthraquinone]. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii – Journal of Applied Spectroscopy*, 70 (2), 265–269 [in Russian].
- 11 Karitskaya, S.G. (2013). Matematicheskoe modelirovanie protsessov fotoindutsirovannykh neustoichivostei v rastvorakh antrakhinona [Constructing mathematical model of photo-induced instabilities in anthraquinone solutions]. *V mire nauchnykh otkrytii. Serii «Matematika. Mekhanika. Informatika» – In the world of scientific discoveries. Series «Mathematics. Mechanics. Computer science»*, 2–1(38), 141–154 [in Russian].
- 12 Karitskaya, S.G., & Ponomarev, S. (2017). An induction period in the formation of the dissipative structures in solutions of anthraquinone. *International Journal of Advanced and Applied Sciences*, Vol. 4(5), 91–93.
- 13 Karitskaya, S.G., Ponomarev, S.G. Sposob izmereniia skorostei potokov zhidkostei v mikrokanalakh [The method of measuring the flow rates of liquids in microchannels]. *Patent na izobretenie Rossiiskoi Federatsii: MPK G01N 21/64 (2006.01) – Patent of the Russian Federation: MPK G01N 21/64 (2006.01) – No. RU 2620985, Decl. 24.02.2016, Publ. 30.05.2017, Bull. No. 16* [in Russian].

- 14 Terenin, A.N. (1967). *Fotonika molekul krasitelei i orhanicheskikh soedinenii* [Photronics of dye molecules and organic compounds]. Leningrad: Nauka [in Russian].
- 15 Schuster, D.I., & Weil, T.M. (1973). Photochemistry of ketones in solution. XXXVIII. On the mechanism for photoreduction of benzophenone in benzene. Evidence for self-quenching of benzophenone triplets in solution and for H-abstraction from benzophenone ground state. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 95(12), 4091–4097.
- 16 Davidson R.S., Wilson R. (1974). Photoreduction of benzophenone in aromatic hydrocarbon solvents. *Mol. Photochem.*, Vol. 6(2), 231–234.
- 17 Krasnovskii, A.A. (1982). Liuminestsentsiia pri fotosensibilizirovannom obrazovanii sinhletnogo kisloroda v rastvorakh [Luminescence accompanying photosensitized formation of singlet oxygen in solutions]. *Vozbuzhdeniie molekuly. Kinetika prevraschenii – Excited molecules. Kinetics of transformations*, 32–60. Leningrad: Nauka [in Russian].
- 18 Kobzev, G.I. (1996). Teoreticheskoe issledovanie osnovnogo i pervykh vozbuzhdennykh elektronnykh sostoianii kislorodnykh kompleksov stolknovenii [The theoretical research of the main and first excited states of oxygen complexes of collisions]. *Candidate's thesis*. Karaganda [in Russian].
- 19 Ketsle, G.A., Kucherenko, M.G. (1989). Vliianie mahnitnogo polia na zamedlennuiu liuminestsentsiiu kislorodonasychennykh rastvorov krasitelei [Effect of magnetic field on delayed luminescence of oxygenated dye solutions]. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii – Journal of Applied Spectroscopy*, 51(1), 40–47 [in Russian].
- 20 Losev, A.P., Nichiporovich, I.N., Byteva, I.M., Drozdov, N.N. & Jghgami, I.F.A. (1991). The perturbing effect of solvents on the luminescence rate constant of singlet molecular oxygen. *Chemical Physics Letters*, 181 (1), 45–50. DOI: 10.1016/0009-2614(91)90219-Y.
- 21 Burshtein, A.I. (1978). Molekuliarno-kineticheskie aspekty khimicheskoi fiziki kondensirovannogo sostoianiia [Molecular-kinetic Aspects of the Chemical Physics of the Condensed State]. *Uspekhi khimii – Chemical Reviews*, 47 (2), 120–133 [in Russian].
- 22 Krasnovskii, A.A. (1980). Liuminestsentsiia sinhletnogo kisloroda v rastvorakh fotosensibilizatorov [Luminescence of singlet state oxygen in solutions of photosensitizers]. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii – Journal of Applied Spectroscopy*, 32 (5), 492–496. DOI <https://doi.org/10.1007/BF00612927> [in Russian].
- 23 Ermolaev, V.L., Bodunov, E.M., Sveshnikova, E.B. & Shakhverdov, T.A. (1977). *Bezyzluchatelnyi perenos enerhii elektronnoho vozbuzhdeniia* [Nonradiative transfer of electronic excitation energy]. Leningrad: Nauka [in Russian].
- 24 McGlynn, S.P., Adzumi, T., & Kinoshita, S. (1972). *Molekuliarnaia spektroskopiia tripletnogo sostoianiia* [Molecular Spectroscopy of the Triplet State]. Moscow: Mir [in Russian].