

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Филиппов, И. С. Донская, Б. М. Козырев, ДАН, 202, № 5 (1972).
² А. И. Филиппов, Ю. В. Яблоков, Приборы и техн. эксп., № 6, 161 (1971).
³ M. Walter, W. M. Walsh, Phys. Rev., 122, 762 (1961). ⁴ Р. Х. Тимеров, ДАН, 142, 870 (1962). ⁵ R. McGarvey, J. Phys. Chem., 61, 1232 (1957). ⁶ С. А. Альтшулер, К. А. Валиев, ЖЭТФ, 35, в. 4 (10), 947 (1958). ⁷ G. V. Benedec, Magnetic Resonance at High Pressure, 1963. ⁸ L. S. Whatley, A. V. Valkenburg, High Pressure Optics. In Advances in High Pressure Research, 1, London — N. Y., 1963. ⁹ Г. П. Вишневская, А. Ф. Каримова, Б. М. Козырев, ЖСХ, 12, 40, 321 (1971). ¹⁰ Г. Ф. Усачева, ЖЭТФ, 41, в. 6 (12), 1771 (1961). ¹¹ J. Jonas, Ber. Bunsen Phys. Chem., 75, 257 (1971); J. Phys. Chem., 52, 4553 (1970). ¹² W. M. Walsh, Phys. Rev., 114, 1485, 1473 (1959).

УДК 547.972

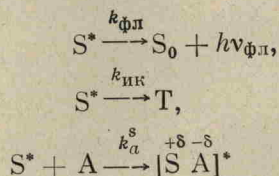
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. К. ЧИБИСОВ

**УЧАСТИЕ ТРИПЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ В РЕАКЦИИ
ФОТООКИСЛЕНИЯ ХЛОРОФИЛЛА**

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 21 X 1971)

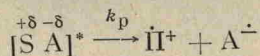
Согласно современным представлениям о механизме окислительно-восстановительных фотореакций пигментов типа хлорофилла перенос электрона может происходить с участием как синглетно-возбужденного, так и триплетного состояний. Точка зрения на участие синглетно-возбужденного состояния в таких реакциях, выдвигаемая в ряде работ (1-3), основывается на данных зависимости тушения флуоресценции хлорофилла от окислительного потенциала акцептора (А). В этом случае тушение флуоресценции происходит в результате образования комплекса переноса заряда в синглетно-возбужденном состоянии



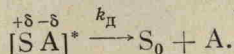
и наблюдается при концентрации акцептора, удовлетворяющего условию

$$[S^*]_0/[S^*] = (1 + \tau_s k_a^s [A]) > 1, \quad (1)$$

где τ_s — время жизни S^* . Однако эффективность переноса электрона на акцептор с образованием катион-радикала пигмента (\dot{P}^+)



зависит от эффективности конкурирующего процесса безызлучательной деградации энергии синглетного возбуждения комплекса



Протекание реакции k_d разрешено спиновыми правилами отбора и, следовательно, эта реакция должна заметно подавлять реакцию k_p (3). Однако до последнего времени нельзя было сделать однозначных выводов об участии синглетно-возбужденных молекул хлорофилла в образовании катион-радикала пигмента, так как не были выполнены прямые измерения \dot{P}^+ в условиях тушения флуоресценции.

Вместе с тем акцепторы электрона также являются эффективными тушителями триплетного состояния пигментов (4). Экспериментальным обоснованием точки зрения на триплетное состояние как реакционное при фотоокислении хлорофилла является совпадение значений константы скорости тушения триплетного состояния пигмента и константы скорости накопления \dot{P}^+ (5), а также уменьшение концентрации \dot{P}^+ в результате конкурентного тушения триплетного состояния пигмента нафтаденом (6).