

Б. Я. СВЕШНИКОВ

ТУШЕНИЕ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ ПОСТОРОННИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 9 III 1948)

Согласно гипотезе А. Н. Теренина⁽¹⁾, реакции окисления происходят с участием метастабильного (бирадикального) состояния молекулы. С этой точки зрения энергия активации необходима для преобразования валентной формы молекулы в форму бирадикала, т. е. для размыкания пары спаренных электронов. В случае фотоокисления молекула попадает на метастабильный уровень из выше лежащего лабильного, в случае же термической реакции молекула переходит на метастабильный уровень прямо с нормального уровня за счет энергии, полученной в результате соударений.

Основным затруднением для применения изложенной теории к теоретическим реакциям являются высокие значения энергий метастабильных уровней многих органических молекул. Однако А. Н. Теренин указывает, что в термических реакциях могут принимать участие другие бирадикальные состояния, которым соответствует метастабильный уровень более низкий, чем тот, который достигается оптическим путем. Существование такого низко расположенного (на высоте 1 eV) бирадикального уровня было недавно выведено теоретически Я. К. Сыркиным и М. Е. Дяткиной⁽²⁾ для полициклических углеводов.

Существенным аргументом в пользу своей гипотезы А. Н. Теренин считает очень сильное действие ингибиторов на фотореакции окисления. Известно, что выцветание ряда красителей легко тормозится небольшими добавками гидрохинона, резорцина, анилина и иодистого калия, при этом концентрации ингибитора, необходимые для того, чтобы прекратить выцветание нацело, во много раз меньше тех, которые необходимы, чтобы получить заметное тушение флуоресценции. Это свидетельствует о том, что действие ингибитора не может быть сведено к дезактивации возбужденных молекул, находящихся на лабильном (флуоресцентном) уровне. Этому заключению противоречит и тесная связь, которая существует в ряде случаев между торможением фотохимических и термических реакций, что заставляет думать об едином механизме торможения в обоих случаях.

С другой стороны, предположение, что метастабильные состояния являются основным звеном реакций окисления, снимает те трудности, которые вставали перед гипотезами, предполагающими, что действие ингибиторов сводится к обрыву энергетической цепи. В самом деле, представления о тушении посторонними веществами термически возбужденных молекул кажутся очень искусственными и противоречащими принципу микроскопической обратимости.

Имеются ли экспериментальные данные, непосредственно указывающие на существование метастабильных состояний в жидких растворах? На основании имеющегося довольно многочисленного экспериментального материала можно утверждать, что отсутствие фосфоресценции в твердых растворах органических веществ при температуре жидкого воздуха скорее является исключением, чем правилом*. В жидких растворах дело обстоит хуже. Повышение температуры, текучесть⁽³⁾ и в ряде случаев тушение растворенным кислородом понижают длительность метастабильного состояния молекулы и, соответственно, уменьшают интенсивность послесвечения, по наличию которого мы и судим о существовании метастабильного уровня. Все же С. И. Вавиловым и А. А. Шишловским⁽⁴⁾, а также Г. Каутским⁽⁵⁾ и некоторыми другими авторами было показано несколько случаев фосфоресценции растворов. Принципиально возможен и другой метод обнаружения метастабильных состояний в жидких растворах — это очень слабая абсорбция, соответствующая прямому переходу из нормального со-

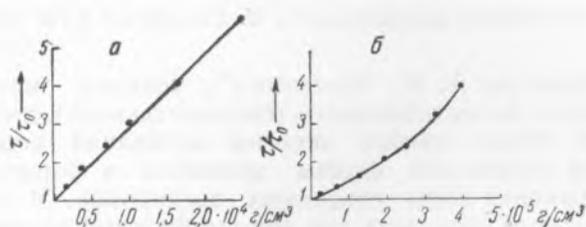


Рис. 1. Тушение фосфоресценции глицерино-спиртового раствора родулина оранжевого: а — анилином, б — гидрохиноном

стояния в метастабильное. Скляр⁽⁶⁾ было показано, что в толстых слоях бензола действительно наблюдается слабая абсорбция около $29\,800\text{ см}^{-1}$, которая на основании расчетных данных соответствует переходу из нормального в триплетное состояние** бензола. Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные говорят в пользу существования метастабильных состояний молекул в жидких растворах.

Не менее важно показать, что метастабильные состояния действительно сильно тушатся указанными ингибиторами и что это тушение заключается в дезактивации возбужденных (метастабильных) молекул. Это и было целью данной работы. Характерным признаком того, что тушение соответствует дезактивации возбужденных молекул, как указал С. И. Вавилов⁽⁹⁾ в своей теории тушения посторонними веществами, является сокращение длительности возбужденного состояния в процессе тушения.

Объектом тушения был родулин оранжевый в глицерино-спиртовом растворе. Его фосфоресценция в чистом растворителе исследовалась П. П. Дикун и нами⁽³⁾. Тушителями были гидрохинон и анилин. Измерения производились с фосфороскопом Беккереля. Раствор помещался в кювете из кристаллического кварца, описанной в предыдущей работе⁽³⁾. В качестве растворителя в опытах с изменением концентрации тушителя применялся глицерин, содержащий 2% этилового спирта.

На рис. 1 приведены результаты измерений. Из кривых видно, что тушение фосфоресценции начинается в области столь малых концен-

* Особенно если принять во внимание, что исследования ограничивались видимой фосфоресценцией.

** А. Н. Терениным и затем Льюис и Каша⁽⁸⁾ было показано, что метастабильное состояние молекулы — триплетное состояние.

траций тушителя, при которых тот же тушитель не оказывает никакого влияния на флуоресценцию данного вещества. Для сравнения на рис. 2 приведена кривая тушения флуоресценции родулина гидрохиноном в глицерине.

Столь большое различие в тушении флуоресценции по сравнению с флуоресценцией получается исключительно благодаря большой длительности флуоресценции. Что касается вероятности тушения, то она, напротив, значительно меньше в случае фосфоресценции. В то время как вероятность тушения флуоресценции красителей имеет значение, близкое к 1, вероятность тушения метастабильного состояния, определяемая по формуле тушения, равна приблизительно $5 \cdot 10^{-3}$ (для гидрохинона).

Формула тушения люминесценции растворов посторонними веществами:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{L_0}{L} = 1 + \frac{k p \tau_0 c}{\eta}$$

(где L_0 , τ_0 , L и τ — соответственно выходы люминесценции и длительности возбужденных состояний непотушенного и потушенного растворов, c — концентрация тушителя, p — вероятность тушения, η — вязкость и k — некая константа, зависящая от температуры и радиусов молекулы красителя и тушителя) предусматривает увеличение тушения при возрастании текучести.

Такая зависимость действительно наблюдается⁽¹⁰⁾ при тушении флуоресценции, где обычно исследуются случаи, когда τ сравнительно мало изменяется от растворителя к растворителю. Иначе обстоит дело в случае фосфоресценции. Как было показано в предыдущей работе, длительность метастабильного состояния убывает при возрастании текучести. Таким образом, в случае фосфоресценции следует ожидать независимости или, точнее, малой зависимости тушения от вязкости.

На рис. 3 дано изменение τ для потушенного гидрохиноном и непотушенного раствора родулина при изменении вязкости растворителя*. Оно, как видно из рисунка, почти одинаково в обоих случаях, а следовательно, отношение τ непотушенного раствора к τ потушенного раствора, характеризующее тушение, изменяется очень мало при изменении вязкости.

Результаты изложенных исследований являются не только добавочным подтверждением основных положений теории тушения С. И. Вавилова и гипотезы А. Н. Теренина о том, что действие ингибиторов окисления можно интерпретировать как дезактивацию метастабильных состояний молекулы, но они дают очень веские доказательства в пользу теорий, полагающих, что скорость медленно идущих реакций в растворах определяется диффузией. Применение этого положения, обстоятельно доказанного в опытах по тушению флуоресценции растворов, к термическим реакциям было затруднительно из-за малой

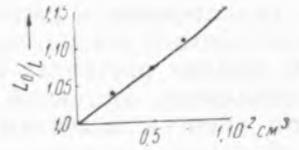


Рис. 2. Тушение флуоресценции спиртового раствора родулина оранжевого гидрохиноном

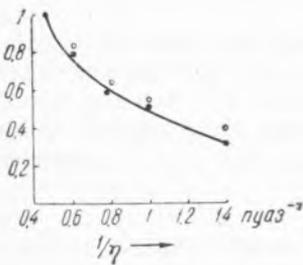


Рис. 3. Зависимость тушения фосфоресценции родулина оранжевого от вязкости растворителя

* Изменение вязкости достигалось добавлением спирта.

длительности термически возбужденных молекул*. Правда, в одной из предыдущих работ⁽¹¹⁾ мы уже указывали, что данные кинетики некоторых термических реакций свидетельствуют о возможности существования в растворах активных состояний большой длительности, но прямые доказательства существования метастабильных состояний в жидких растворах и указания на возможность существования бирадикальных состояний, энергия которых сравнительно мало отличается от энергии валентных состояний, делают это утверждение более убедительным и конкретизируют его.

В заключение я приношу глубокую благодарность акад. С. И. Вавилову за интерес к данной работе и ценные замечания.

Государственный оптический институт

Поступило
23 II 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, изд. АН СССР, 1947. ² Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 543 (1945); № 2, 153 (1946). ³ Б. Я. Свешников и П. П. Дикун, ДАН, 60, № 4 (1948). ⁴ S. I. Wawilow u. A. A. Schischlowski, Phys. Z. Sow., 5, 379 (1934). ⁵ H. Kautsky, Ber., 68, 153 (1935). ⁶ A. L. Sklar, J. Chem. Phys., 5, 669 (1937). ⁷ A. N. Terenin, Acta physicochim. URSS, 18, 210 (1943). ⁸ G. Lewis and M. Kasha, J. Am. Chem. Soc., 66, 2100 (1944). ⁹ S. I. Wawilow, Acta Physica Polonica, 5, 417 (1936). ¹⁰ B. J. Sveshnikov, Acta physicochim. URSS, 4, 354 (1936). ¹¹ Б. Я. Свешников, ДАН, 3, 61 (1936).

* Для того чтобы скорость реакции определялась диффузией, необходимо чтобы длительность существования активной молекулы была не меньше 10^{-10} сек.