

А. В. КАРЯКИН и М. Д. ГАЛАНИН

## ДЛИТЕЛЬНОСТЬ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА В ПАРАХ И АДСОРБАТАХ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 11 III 1949)

При изучении тушения кислородом флуоресценции производных антрахинона в парообразном и адсорбированном состояниях нами были вычислены средние длительности возбужденного состояния  $\tau$  при определенных допущениях об эффективности тушащего столкновения и радиусах сталкивающихся частиц из формул, описывающих тушение флуоресценции в парах <sup>(1)</sup> и адсорбатах <sup>(2)</sup>, выведенных на основе газокинетической теории.

При тушении кислородом в тех случаях, когда он сильно ослабляет интенсивность флуоресценции, можно с уверенностью положить эффективность столкновений равной единице, т. е. принять, что каждое столкновение, испытываемое возбужденной молекулой за время  $\tau$ , является тушащим. Независимое экспериментальное доказательство этого положения было дано А. Т. Вартамяном <sup>(3)</sup>. Средние длительности возбужденного состояния были определены для паров четырех производных антрахинона и дали величину  $\tau$  порядка  $10^{-9}$  сек., а для адсорбатов шести производных антрахинона порядка  $10^{-8}$  сек. (табл. 1), т. е. на один порядок больше значений, определенных нами для парообразного состояния.

Между тем, нами отмечалось, что флуоресценция антрахинона и его производных в адсорбированном состоянии тушится наполовину почти при тех же давлениях, как и в случае их паров, и, кроме того, угловые коэффициенты прямых тушения почти одинаковы. Из этого можно было бы сделать вывод, что или постоянный коэффициент в формуле, описывающей тушение флуоресценции в адсорбированном состоянии, завышен <sup>(3)</sup>, или же тушение флуоресценции производится не только кислородом из газовой фазы, но и адсорбированным кислородом.

В литературе нет надежных данных о порядке величины средней длительности возбужденного состояния молекул в адсорбированном состоянии. Г. Гамбурцев путем расчета из скорости выцветания коллоидной пленки <sup>(4)</sup> получил среднюю длительность возбужденного состояния адсорбированной молекулы цианина в  $10^{-8}$  сек.

Был высказан ряд критических замечаний по поводу этой преувеличенной величины  $\tau$ , которые указывают на малую надежность ее <sup>(5)</sup>.

Нами была сделана попытка произвести непосредственные измерения средней длительности возбужденного состояния с помощью флуорометра Физического института Академии наук СССР для адсорбатов антрахинона и его производных, запаянных в эвакуированные стеклянные кюветы. Описание этой установки и методики измерения были опубликованы <sup>(6)</sup>.

Средние длительности возбужденного состояния  $\tau$ 

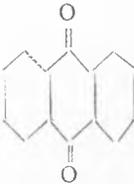
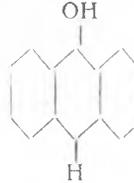
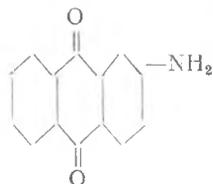
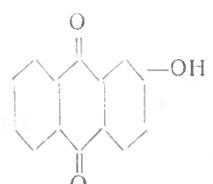
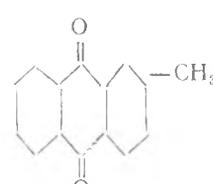
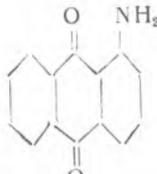
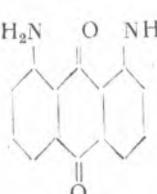
Соединения	П а р ы		А д с о р б а т ы			
	$\tau \cdot 10^8$ сек. из измерений тушения	Эффективность тушащего столкновения	$\tau \cdot 10^8$ сек. из измерений тушения	$\tau \cdot 10^8$ сек., получен. на флуориметре	$\tau \cdot 10^8$ сек., вычислен. с поправочн. ксэфф.	Эффективность тушащего столкновения
Антрахинон 	9,1	1	8,3	$7,3 \pm 0,7$	8	1
Антрон 	5,4	1	6,2	$9 \pm 1,0$	10	1
Антранол 	—	—	3,3	$6,7 \pm 0,7$ ( $7,0 \pm 0,7$ в спирте)	5,5	1
$\beta$ -аминоантрахинон 	5,4	1	2,8	$5,0 \pm 0,5$	4,7	1
$\beta$ -оксиантрахинон 	—	—	1,8	$2,9 \pm 0,5$	2,3	1
$\beta$ -метилантрахинон 	2,3 5,6	1 0,4	1,4	$5,6 \pm 0,5$	2,3 5,6	1 0,4

Таблица 1 (продолжение)

Соединения	П а р ы		А д с о р б а т ы			
	$\tau \cdot 10^9$ сек. из измерений тушения	Эффективность тушения	$\tau \cdot 10^9$ сек. из измерений тушения	$\tau \cdot 10^9$ сек., получен. на флуорометре	$\tau \cdot 10^9$ сек., вычислен. с поправочн. коэфф.	Эффективность тушения
$\alpha$ -аминоантрахинон 	—	0	—	$4,3 \pm 0,5$	—	0
Диаминоантрахинон 1,8 	—	0	—	$2,3 \pm 0,5$	—	0

Из 14 адсорбатов производных антрахинона удалось измерить среднюю длительность возбужденного состояния только для 8 соединений, которые приведены в табл. 1.

Для остальных 6 адсорбатов этого сделать не удалось из-за слабой интенсивности желтой и красной флуоресценции, а также из-за неблагоприятной спектральной чувствительности фотоэлектронного умножителя системы Кубецкого с сурьмяно-цезиевым катодом, применяющимся во флуорометре в качестве приемника.

Средние длительности возбужденного состояния для адсорбатов  $\alpha$ -аминоантрахинона и диаминоантрахинона 1,8, флуоресценция которых не тушится кислородом, имеют тот же порядок величины, как и для всех сильно тушащихся соединений, указанных в табл. 1. Это показывает, что средние длительности возбужденного состояния не определяют наличия или отсутствия тушения флуоресценции.

При сравнении  $\tau$ , полученных из измерения тушения флуоресценции антрахинона и его производных в парообразном состоянии, с  $\tau$ , измеренными на флуорометре, можно сделать следующий вывод.

Значения  $\tau$  в парообразном состоянии, полученные из измерений тушения флуоресценции, совпадают в пределах ошибок опыта со значениями  $\tau$  для тех же соединений в адсорбированном состоянии, полученными на флуорометре. Исключение составляет  $\beta$ -метилантрахинон, где  $\tau$  в парообразном состоянии, вычисленное по формуле, меньше, чем в адсорбированном состоянии ( $\tau_{\text{пар}} = 2,3 \cdot 10^{-9}$  и  $\tau_{\text{адс}} = 5,6 \cdot 10^{-9}$  сек.).

Из согласия значений величин  $\tau$ , измеренных непосредственно на флуорометре и полученных из измерения тушения по газокинетической формуле, описывающей тушение флуоресценции<sup>(1)</sup>, при допущении вероятности тушения, равной единице, следует, что для случая  $\beta$ -метилантрахинона вероятность тушения меньше единицы и равняется 0,4.

Сравнение  $\tau$ , полученных из измерения тушения флуоресценции адсорбатов, с  $\tau$ , измеренными на флуорометре, показывает, что для

производных антрахинона надо ввести поправочный коэффициент в газокинетическую формулу для столкновений, равный  $1/6$ , а для антрахинона, равный  $1/10$ . Средние длительности возбужденного состояния, вычисленные с учетом поправочного коэффициента, хорошо совпадают с  $\tau$  для адсорбатов, полученными непосредственно на флуорометре для одних и тех же соединений.

Средняя длительность возбужденного состояния для адсорбированного  $\beta$ -метилантрахинона, вычисленная из тушения по формуле<sup>(2)</sup> с учетом поправочного коэффициента, все же меньше, чем  $\tau$ , непосредственно определенная на флуорометре ( $\tau_1 = 2,3 \cdot 10^{-9}$  и  $\tau_2 = 5,6 \cdot 10^{-9}$  сек.).

Следовательно, как и в случае парообразного состояния, для адсорбированного  $\beta$ -метилантрахинона вероятность тушения меньше единицы и равняется 0,4.

Согласие значений средней длительности возбужденного состояния, непосредственно полученных на флуорометре и измеренных из тушения флуоресценции кислородом, приводит нас к выводу, что средняя длительность возбужденного состояния имеет одно и то же значение для парообразного и адсорбированного состояний, а также оправдывает наше предположение, что каждое столкновение возбужденной молекулы с кислородом эффективно. Исключение составляет  $\beta$ -метилантрахинон.

Кроме того, это указывает на применимость газокинетической формулы<sup>(2)</sup>, описывающей тушение флуоресценции адсорбатов, и свидетельствует о том, что, действительно, кислород налетает на адсорбированные молекулы из объема без предварительной адсорбции.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить глубокую благодарность акад. А. Н. Теренину, под непосредственным руководством которого проводилось данное исследование.

Поступило  
15 I 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> O. Stern и M. Volmer, Z. wiss. Phot., **19**, № 9—10, 275 (1920). <sup>2</sup> В. Н. Кондратьев и М. Зискин, Sow. Phys., **6**, 293 (1937). <sup>3</sup> А. Т. Барганян, ЖФХ, **12**, 308 (1938). <sup>4</sup> Г. Гамбургер, Журн. прикл. физ., **6**, 53 (1929). <sup>5</sup> А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, изд. АН СССР, 1947, стр. 162. <sup>6</sup> М. Д. Галанин, ДАН, **57**, 888 (1947); Усп. физ. наук, **33**, 218 (1947).