

А. В. КАРЯКИН и Я. И. КАЛЕНИЧЕНКО

## ИНФРАКРАСНОЕ СВЕЧЕНИЕ АДСОРБАТОВ ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА

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

В определенных условиях для красителей и ароматических соединений наблюдается, наряду с флуоресценцией, прекращающееся после выключения света длительное послесвечение — фосфоресценция, которая иногда может продолжаться в течение нескольких секунд. Это явление особенно хорошо проявляется при закреплении молекулы в стеклообразных органических и неорганических средах или же при фиксации молекул на поверхности адсорбентов. Особенно длительная и интенсивная фосфоресценция наблюдается при охлаждении до температуры жидкого воздуха<sup>(1)</sup>.

Если при комнатной температуре спектр послесвечения имеет тот же спектральный состав, как и спектр флуоресценции, то такое явление может быть названо замедленной флуоресценцией, которая в  $10^8$  раз превышает нормальную длительность возбужденного состояния.

Однако в послесвечении присутствует полоса испускания, которая значительно усиливается при понижении температуры. Новая полоса испускания по сравнению с замедленной флуоресценцией сдвинута в сторону длинных волн (меньших частот)<sup>(1)</sup>.

Из явления фосфоресценции следует, что в молекулах красителей и ароматических соединений имеется, наряду с возбужденным состоянием с обычно короткой длительностью ( $10^{-8}$ — $10^{-9}$  сек.), промежуточное длительное метастабильное состояние, в которое молекула может переходить из возбужденного состояния<sup>(2)</sup>.

Метастабильное состояние обладает очень малой вероятностью испускания и, следовательно, способно сохранить большую долю электронной энергии, а поэтому обладает аномально большим временем жизни.

А. Н. Теренин в 1943 г. впервые выдвинул и обосновал точку зрения на природу метастабильного электронного состояния как триплетного состояния  $^3G$  с двумя неспаренными электронами, отличающегося от синглетного возбужденного  $^1G^*$  и основного  $^1G_0$ , в которых все электроны спарены\*<sup>(3)</sup>.

При поглощении света энергия молекулы повышается на величину его кванта, но при этом спаренность всех электронов не меняется, т. е. не происходит размыкания валентностей. При переходе из воз-

\* Эти обозначения электронных уровней (термов) условны. Индекс сверху слева обозначает мультиплетность и одновременно число неспаренных электронов, которое на единицу меньше мультиплетности.

возбужденного состояния в метастабильное состояние один из электронов изменяет направление своего спина на противоположное, т. е. происходит размыкание одной из пар валентных электронов. Так как на размыкание спина электронов требуется затрата внутренней энергии, то триплетный метастабильный уровень  $^3G$  должен лежать ниже возбужденного  $^1G^*$ .

Переход молекулы из триплетного состояния  $^3G$  в основное  $^1G_0$  с испусканием кванта маловероятен (запрещен), так как требуется обращение спина электрона. Кроме того, могут быть запреты, вызванные изменением свойств симметрии электронного состояния молекулы. Этим объясняется аномальная длительность метастабильного состояния и наличие послесвечения. Однако дезактивация триплетного состояния может происходить при межмолекулярных соударениях с переходом молекулы в основное состояние без испускания.

Переход с уровня возбуждения  $^1G^*$  на триплетный уровень  $^3G^1$  также, как правило, запрещен, и возбужденная молекула нормально не должна была бы попадать на триплетный уровень. Однако запрет перехода  $^3G \rightarrow ^1G_0$  и  $^1G^* \rightarrow ^3G$  делается менее строгим в условиях возбуждающих факторов, как, например, среды, способной вступать в водородную связь с флуоресцирующим соединением<sup>(3)</sup>.

Известно также, что в присутствии парамагнитных веществ, обладающих неспаренными электронами, вероятность запрещенных переходов, связанных с обращением электронного спина (синглет-триплетная интеркомбинация), сильно возрастает (примерно в  $10^8$  раз)<sup>(4)</sup> и, следовательно, процесс становится сравнимым с процессом испускания.

Особенно легко триплетное состояние дезактивируется при соударениях с атомами, радикалами и молекулами, обладающими неспаренными электронами, так как при этом сохраняется суммарный спин системы двух частиц, т. е. изменения мультиплетности системы как целого не происходит, а это благоприятствует процессу.

Однако метастабильный уровень, обозначенный условно  $^3G$ , не является единственным триплетным уровнем. Квантово-механические расчеты дают для бензола три триплетных уровня различных классов симметрии, а именно:  $^3B_{2u} - 3,0$  eV,  $^3B_u - 2,2$  eV и  $^3B_{1u} - 1,5$  eV<sup>(5)</sup>.

Аналогично для нафталина имеем триплетные уровни:  $^3A_{2g} - 3,72$  eV,  $^3A_{1u} - 2,1$  eV,  $^3A_{2u} - 1,58$  eV,  $^3B_{1u} - 1,49$  eV,  $^3A_{1g} - 1,44$  eV и  $^3B_{2u} - 1,21$  eV<sup>(6)</sup>, переходы с которых на основной уровень  $^1G_0$  запрещены более или менее строго.

По предположению А. Н. Теренина, у всех ароматических соединений, в том числе и у производных антрахинона, должен иметься, так же как для бензола и нафталина, триплетный уровень примерно на высоте 1,5 eV, который соответствует энергии размыкания спина пары  $\pi$ -электронов ароматического кольца. По существу дела, этот уровень является самым низким из триплетных уровней возбужденной электронной оболочки ароматических соединений.

Для экспериментального доказательства существования постулированного метастабильного уровня на высоте 1,5 eV, что соответствует кванту света с  $\lambda = 824$  м $\mu$ , нами были проведены опыты по обнаружению испускания света производными антрахинона в близкой инфракрасной области.

Так как присутствие парамагнитных веществ способствует синглет-триплетной интеркомбинации, мы использовали для накопления молекул в триплетном состоянии адсорбцию производных антрахинона на силикагеле, поверхность которого была покрыта парамагнитными ионами двухвалентной меди, и применили охлаждение адсорбатов жидким воздухом, так как понижение температуры препятствует переходу с метастабильного уровня на возбужденный с появлением замедленной флуоресценции.

Методика исследования была следующей. Возбуждающий флуоресценцию ультрафиолетовый свет от ртутной лампы сверхвысокого давления (СВДШ-250) фильтровался через черный светофильтр ФС-2 с максимумом пропускания в области 360 м $\mu$  и через инфракрасный фильтр ИК-6, устраняющий в возбуждающем свете инфракрасную радиацию.

Адсорбат, приготовленный путем адсорбции паров соединения на силикагеле, помещался в тонкостенную кювету, прижимаемую к охлаждаемому жидким воздухом отростку сосуда, в котором создавался высокий вакуум. Свет, испускаемый адсорбтом, фокусировался на щель светосильного стеклянного спектрографа Фюсса (светосила 1:3). Оптическая схема исследования приведена на рис. 1.

Инфракрасное испускание регистрировалось на инфракрасных фотопластинках с максимумом чувствительности у 850 м $\mu$ . Для сравнения и контроля совместно со спектром испускания адсорбата снимался спектр рассеяния ультрафиолетового света от баритовой пластинки при той же экспозиции. Контроль отсутствия паразитного света возбуждающего источника был необходим, так как ртутная линия

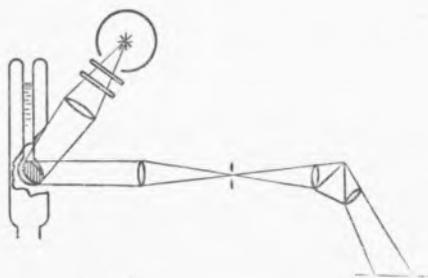


Рис. 1. Оптическая схема для исследования инфракрасного испускания

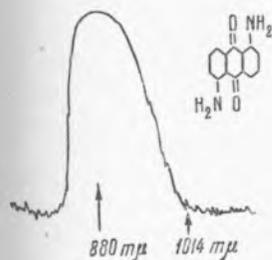


Рис. 2. Микрофотометрическая кривая испускания 1,5-диаминоантрахинона

1014 м $\mu$ , являясь очень яркой, попадала из-за малой дисперсии спектрографа в ту же область.

Указанным методом была обнаружена у адсорбатов  $\alpha$ - и  $\beta$ -аминоантрахинонов, 1,5-диаминоантрахинона, 1,4-диаминоантрахинона (хинизарина), 1,2,5,8-тетраоксиантрахинона (хинализарина) интенсивная полоса испускания с максимумом при длине волны около 880 м $\mu$ . Данная длина волны соответствует уровню у 1,4 eV.

Микрофотометрическая кривая почернения фотопластинки испускания адсорбата 1,5-диаминоантрахинона приведена на рис. 2.

Поиски инфракрасного испускания для адсорбата антрахинона не увенчались успехом.

Следовательно, постулированный уровень, известный только по расчетам для бензола и нафталина на высоте 1,5 eV, у производных антрахинона экспериментально найден у 1,4 eV.

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> С. И. Вавилов и В. Л. Левшин, *Z. Phys.*, **35**, 920 (1926); С. И. Вавилов и П. Прингсхейм, *ibid.*, **37**, 705 (1926); С. Голуб, *Phys. Z. d. Sowjetun.*, **7**, 49 (1935); В. Л. Левшин и Л. А. Винокуров, *ibid.*, **10**, 10 (1936); ДАН, **2**, 133 (1936); В. Л. Левшин и О. А. Повунова, *Тр. ФИАН*, **1**, 38 (1938); Б. Я. Свешников, ДАН, **51**, 426 (1946); **51**, 675 (1946); **58**, 49 (1947); Б. Я. Свешников и П. П. Дикуи, ДАН, **59**, 37 (1948); **60**, 561 (1948). <sup>2</sup> A. Jablonski, *Nature*, **131**, 839 (1933); *Z. Phys.*, **94**, 33 (1935); *Acta phys. polon.*, **5**, 271 (1936). <sup>3</sup> А. Н. Теренин, *Acta physicochim. URSS*, **18**, 210 (1943); *ЖФХ*, **18**, 1 (1944); *Фотохимия красителей*, изд. АН СССР, 1947, стр. 81. <sup>4</sup> R. A. Nagman and H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **10**, 557 (1942). <sup>5</sup> A. Sklar, *Rev. Mod. Phys.*, **14**, 232 (1942). <sup>6</sup> Блюменфельд, Диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Карпова, 1947.