

Б. С. НЕПОРЕНТ

# ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ НА ПОГЛОЩЕНИЕ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИЮ ПАРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 20 II 1950)

1. При исследовании влияния посторонних газов (<sup>1,2</sup>) на флуоресценцию паров  $\beta$ -нафтиламина \* нами были обнаружены своеобразные сопутствующие эффекты, которые описываются ниже.

В общих чертах явление заключается в изменениях при добавлении посторонних газов коэффициента поглощения  $\epsilon$  и наблюдаемой относительной интенсивности флуоресценции  $F$  (пропорциональной  $\epsilon$  и квантовому выходу  $\gamma$ ) паров нафтиламина. Легкие простые молекулы посторонних газов вызывают уменьшение  $\epsilon$  и  $F$ ; тяжелые сложные молекулы вызывают обратный эффект. Особенно характерно свойство насыщаемости этого явления: сравнительно малые изменения заканчиваются при небольших давлениях  $p$  посторонних газов, затем имеет место независимость  $\epsilon$  и  $F$  от  $p$ , вуалируемая явлениями тушения или стабилизации \*\*. В (<sup>1,2</sup>) изложены способы разделения наблюдаемых явлений и методика измерений. Там же показано, что спектр флуоресценции нафтиламина остается при действии посторонних газов неизменным.

2. На рис. 1 приведены результаты измерения относительной интенсивности флуоресценции, возбужденной линией ртути 334 м $\mu$ , в зависимости от числа  $z$  столкновений в секунду молекулы нафтиламина с молекулами посторонних газов.

Наши исследования показали (см. (<sup>1</sup>), табл. 1), что изменения значений  $\epsilon$  в пределах ошибки опыта совпадают с приведенными здесь изменениями  $F$ , поэтому мы предварительно полагаем, что выход флуоресценции остается постоянным, т. е. посторонние газы действуют только на невозбужденные молекулы нафтиламина, изменяя  $\epsilon$ . Для удобства эксперимента в дальнейших опытах изменялась интенсивность

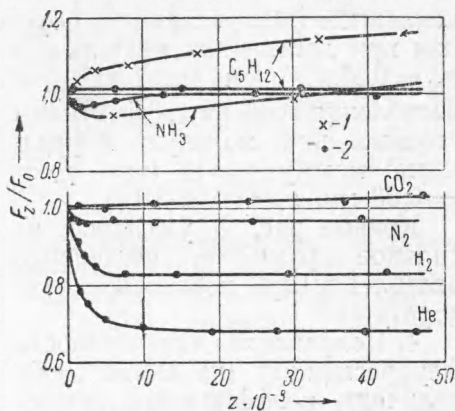


Рис. 1. Влияние посторонних газов на интенсивность флуоресценции при разных давлениях  $p_N$  паров  $\beta$ -нафтиламина: 1 —  $p_N = 0,13$  мм, 2 —  $p_N = 0,53$  мм,  $t = 150^\circ$

\* В дальнейшем для упрощения мы будем писать просто „нафтиламин“.

\*\* Стабилизация — подавление диссоциации путем отвода избыточной колебательной энергии посторонними газами.

флуоресценции  $F$ , а не коэффициент поглощения  $\epsilon$ , причем для возбуждения использовалась яркая линия ртути 313 мμ.

Исходя из формы кривых, условимся называть исследуемые явления „частичным ослаблением“ или „частичным усилением“, помня, что изменяется коэффициент поглощения  $\epsilon$ .

3. Подробнее было исследовано влияние прибавления гелия. Данные рис. 2 иллюстрируют зависимость „частичного ослабления“ от собственной упругости  $p_N$  паров нафтиламина. По мере уменьшения  $p_N$

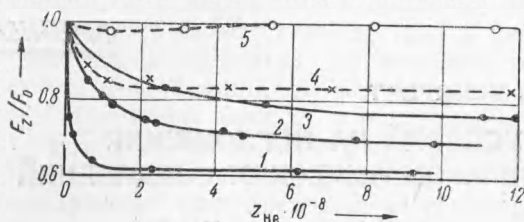


Рис. 2. „Частичное ослабление“ гелием при разных упругостях паров β-нафтиламина,  $\lambda_e = 3129 \text{ Å}$ ,  $t = 150^\circ$ . 1 — He,  $p_N = 0,13 \text{ мм}$ ; 2 — He,  $p_N = 0,53 \text{ мм}$ ; 3 — He,  $p_N = 0,95 \text{ мм}$ ; 4 — He + 0,2  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ,  $p_N = 0,53 \text{ мм}$ ; 5 — He + 2  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ,  $p_N = 0,53 \text{ мм}$

усилением флуоресценции, обусловленным подавлением преддиссоциации при добавлении пентана, ни частичным усилением, которое при  $p_N = 0,53 \text{ мм}$  очень невелико (рис. 1). В смысле подавления частичного ослабления особенно эффективны столкновения молекул нафтиламина между собой (при  $p_N = 0,53 \text{ мм}$ ,  $z_N = 0,06 \cdot 10^{-8}$ ).

Кривые рис. 3 указывают на сильное развитие частичного ослабления при повышении температуры.

4. Подразделяя интенсивность флуоресценции (на самом деле, величину коэффициента поглощения!) на две части:  $F'$ , подвергающуюся частичному ослаблению, и  $F_0 - F'$ , не подвергающуюся\*, и вводя в рассмотрение эффективность „частично ослабляющего“ столкновения  $\eta'$  и временную характеристику  $\tau'$ , формально представляющую „длительность“ „частично ослабляющегося“ состояния, легко получить, используя обычную формулу тушения флуоресценции, выражение (1<sup>2</sup>):

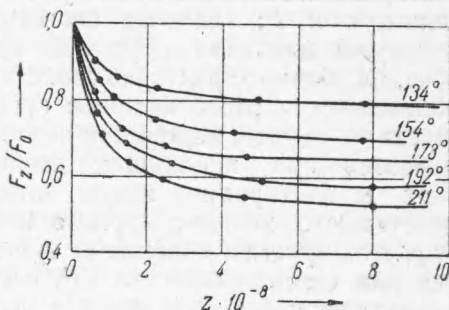


Рис. 3. „Частичное ослабление“ гелием при разных температурах,  $\lambda_e = 3129 \text{ Å}$ ,  $p_N = 0,53 \text{ мм}$

$$\frac{F_0}{F_0 - F_z} = \frac{F_0}{F'} \left( 1 + \frac{1}{\eta' \tau'} \frac{1}{z} \right) \quad (1)$$

Линейная зависимость  $F_0/(F_0 - F_z)$  от  $1/z$  соблюдается вполне удовлетворительно, о чем свидетельствует рис. 4, отвечающий данному рис. 2. Столь же хорошо спрямляются кривые рис. 3.

\* О природе явления см. ниже.

Полученные из графиков значения  $\eta'\tau'$  и  $F'/F_0$  сопоставлены в табл. 1 с интервалами  $\tau_N$  между столкновениями молекул нафтиламина между собой.

Таблица 1

|  |      |      |      |      |      |      |      |
|--|------|------|------|------|------|------|------|
| $p_N$ в мм . . . . .                   | 0,13 | 0,53 | 0,95 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 |
| $t$ в °C . . . . .                     | 154  | 154  | 154  | 134  | 173  | 192  | 211  |
| $F'/F_0$ в % . . . . .                 | 40   | 34   | 28   | 23   | 40   | 45   | 52   |
| $\eta'\tau' \cdot 10^8$ в сек. . . . . | 10,5 | 1,27 | 0,61 | 1,34 | 1,55 | 1,64 | 1,64 |
| $\tau_N \cdot 10^8$ в сек. . . . .     | 61   | 15,1 | 8,4  | 14,9 | 15,5 | 15,8 | 16,2 |

5. Результаты показывают, что длительность  $\tau'$  „состояния“  $N'$ , из которого молекула нафтиламина способна переходить в „состояние“  $N^\infty$ , характеризуемое малым коэффициентом поглощения, следует в своих изменениях за изменениями интервала  $\tau_N$  между столкновениями молекул нафтиламина между собой.

Предельное тушение  $F'/F_0$  заметно уменьшается при увеличении  $p_N$ , хотя число столкновений в секунду  $z_N = 1/\tau_N$  между молекулами нафтиламина остается при этом в сотни раз меньшим, чем достигаемое в эксперименте число их столкновений с атомами гелия.

Естественно было бы предположить, что в парах нафтиламина образуются ассоциации (димеры), обладающие большим, чем одиночные молекулы, значением коэффициента поглощения и разрушаемые столкновениями с легкими частицами посторонних газов. Однако специально поставленные нами опыты <sup>(2)</sup> показали, что с точностью до 3% даже при больших упругостях  $p_N = 32$  мм и температуре  $t = 225^\circ$  пары нафтиламина состоят из индивидуальных молекул. Тем не менее остается очевидным, что столкновения между молекулами нафтиламина возвращают их в „состояние“  $N'$  большого поглощения. При этом из результатов эксперимента следует, что в течение промежутка времени порядка  $10^{-7}$  сек. после столкновения друг с другом молекулы нафтиламина защищены от воздействия атомов гелия. Либо же в смысле поддержания „структуры“  $N'$  молекулы нафтиламина обладают столь большой сферой взаимодействия, что при упругости паров порядка 0,5—1 мм значительная часть молекул защищает друг друга от перехода из „состояния“  $N'$  в „состояние“  $N^\infty$  при столкновениях с атомами гелия или другими легкими частицами.

Здесь речь идет о своеобразном „дальнодействии“ между молекулами ароматических соединений, находящимися в нормальном состоянии. Существование такого типа далеко идущего взаимодействия между возбужденной и нормальной молекулами сейчас не вызывает сомнений <sup>(3)</sup>.

6. Физическая причина наблюдаемых явлений и природа „состояний“  $N'$  и  $N^\infty$  остаются пока неясными и являются предметом дальнейших исследований. В качестве предварительного объяснения можно выдвинуть

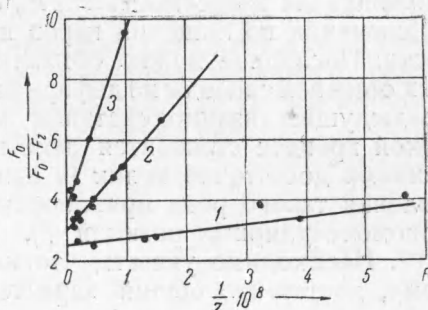


Рис. 4. Пересчет данных рис. 2 по формуле (1): He,  $\lambda_e = 3129 \text{ \AA}$ ,  $t = 150^\circ$ . 1 —  $p_N = 0,13$  мм; 2 —  $p_N = 0,53$  мм; 3 —  $p_N = 0,95$  мм

нута гипотезу, что уменьшение коэффициента поглощения („состояние“  $N^\infty$ ) обусловлено возбуждением в молекуле колебаний, настолько нарушающих ее структуру, что затрудняется взаимодействие  $\pi$ -электронов, ответственное за появление полосы поглощения\*.

Таким образом, речь идет об ослаблении поглощения молекулы при возбуждении некоторых типов молекулярных колебаний, аналогично предложенному А. Н. Терениным<sup>(4)</sup> механизму внутреннего тушения флуоресценции ароматических соединений.

Возбуждение некоторых типов колебаний при столкновении с легкими простыми молекулами и гашение этих колебаний сложными молекулами посторонних газов обусловлены различным характером столкновений. В первом случае столкновение происходит действительно толчком и искажает скелет молекулы, во втором, благодаря действию межмолекулярных сил, соударение происходит с задержкой, за время которой плоская ароматическая молекула может успеть потерять энергию малых квантов деформационных или крутильных колебаний<sup>(1,2,4)</sup>. Действительно по характеру своего действия посторонние газы располагаются в ряд: He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> не по радиусам и массам, а по энергиям межмолекулярного взаимодействия.

В предлагаемую предварительную схему явления укладывается наблюдаемая зависимость  $F'/F_0$  от температуры паров, а также факт уменьшения поглощения паров нафтиламина при уменьшении их упругости. Последнее можно объяснить „подтеканием“ энергии с остальных степеней свободы на деформационные колебания, дезактивированные предыдущим взаимодействием молекул нафтиламина между собой. Такой процесс становится заметным, если интеграл между столкновениями достаточно велик (в нашем случае порядка  $10^{-6}$ — $10^{-7}$  сек.). Явления такого рода привлечены для объяснения деталей протекания мономолекулярных реакций<sup>(5)</sup>.

7. Необходимо указать, что наблюдаемые явления имеют, повидимому, достаточно общий характер. Аналогичные закономерности, не получившие своего объяснения, наблюдались Рыскиной в парах диацетила. Заметим еще, что аналогичного характера явления наблюдались В. Л. Левшиным<sup>(8)</sup> и С. И. Вавиловым и А. Н. Севченко<sup>(9)</sup> в растворах некоторых красителей, где при повышении температуры уменьшаются коэффициент поглощения и выход флуоресценции. Возможно, что эти явления имеют общую причину с рассмотренными выше.

Пользуюсь случаем выразить акад. А. Н. Теренину признательность за интерес к настоящей работе.

Поступило  
10 I 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Б. С. Непорент, ЖФХ, 13, 965 (1939); 21, 1111 (1947). <sup>2</sup> Б. С. Непорент, Диссертация, ГОИ — ФИАН, 1946. <sup>3</sup> С. И. Вавилов, Изв. АН СССР, сер. физ., 9, 283 (1945). <sup>4</sup> А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, сер. физ., 9, 305 (1945). <sup>5</sup> Л. С. Кассель, Кинетика гомогенных газовых реакций, Л., 1937, стр. 103. <sup>6</sup> M. T. O'Shaughnessy and W. H. Roderbusch, Journ. Am. Chem. Soc., 62, 2906 (1940). <sup>7</sup> A. Sklar, Journ. chem. Phys., 7, 984 (1939). <sup>8</sup> В. Л. Левшин, ЖФХ, 6, 991 (1935). <sup>9</sup> С. И. Вавилов и А. Н. Севченко, ДАН, 12, 227 (1936).

\* Литература изобилует примерами уменьшения коэффициента поглощения при посторонних затруднениях взаимодействия  $\pi$ -электронов<sup>(6)</sup> или при выключении действия заместителя на ароматический остаток<sup>(7)</sup>.