

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 ^(1,2) на флуоресценцию паров β -нафтиламина * нами были обнаружены своеобразные сопутствующие эффекты, которые описываются ниже.

В общих чертах явление заключается в изменениях при добавлении посторонних газов коэффициента поглощения ϵ и наблюдаемой относительной интенсивности флуоресценции F (пропорциональной ϵ и квантовому выходу γ) паров нафтиламина. Легкие простые молекулы посторонних газов вызывают уменьшение ϵ 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 ϵ и F от p , вуалируемая явлениями тушения или стабилизации **. В ^(1,2) 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 μ , в зависимости от числа z столкновений в секунду молекулы нафтиламина с молекулами посторонних газов.

Наши исследования показали (см. ⁽¹⁾, табл. 1), что изменения значений ϵ 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 ϵ . Для удобства эксперимента в дальнейших опытах изменялась интенсивность

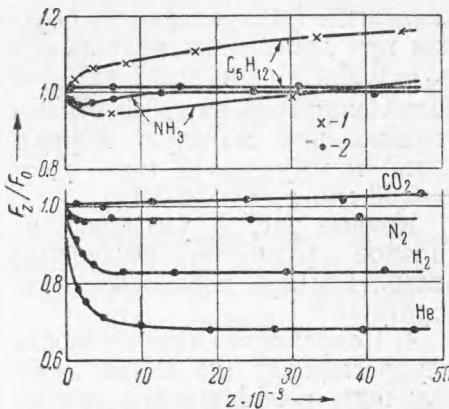


Рис. 1. Влияние посторонних газов на интенсивность флуоресценции при разных давлениях p_N паров β -нафтиламина:
1 — $p_N = 0,13$ мм, 2 — $p_N = 0,53$ мм,
 $t = 150^\circ$

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

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

флуоресценции F , а не коэффициент поглощения ε , причем для возбуждения использовалась яркая линия ртути $313 \text{ м}\mu$.

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

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

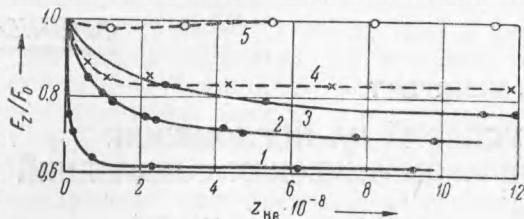


Рис. 2. „Частичное ослабление“ гелием при разных упругостях паров β -нафтиламина. $\lambda_e = 3129 \text{ \AA}$, $t = 150^\circ$. 1 — He, $p_N = 0,13 \text{ mm}$; 2 — He, $p_N = 0,53 \text{ mm}$; 3 — He, $p_N = 0,95 \text{ mm}$; 4 — He + 0,2 C_5H_{12} , $p_N = 0,53 \text{ mm}$; 5 — He + 2 C_5H_{12} , $p_N = 0,53 \text{ mm}$

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

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 η' и временную характеристику τ' , формально представляющую „длительность“ „частично ослабляющегося“ состояния, легко получить, используя обычную формулу тушения флуоресценции, выражение (1,2):

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

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

увеличивается „скорость“ и величина предельного ослабления. Пунктиром на рис. 2 приведены результаты действия смесей гелия и пентана. Вроде эти газы производят противоположные воздействия. Значения z для этих кривых вычислены по парциальному давлению гелия. Результаты показывают, что вызываемое прибавлением к гелию пентана уменьшение наблюдаваемых явлений не может быть объяснено ни наблюдавшимся в (2) при возбуждении $\lambda = 313 \text{ м}\mu$

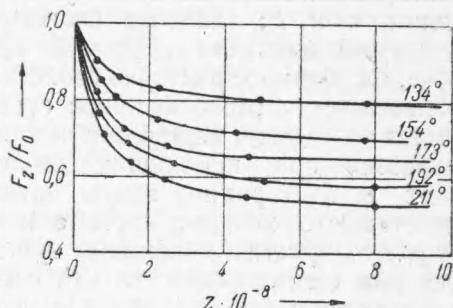


Рис. 3. „Частичное ослабление“ гелием при разных температурах, $\lambda_e = 3129 \text{ \AA}$, $p_N = 0,53 \text{ mm}$

* О природе явления см. ниже.

Полученные из графиков значения η'/τ' и F'/F_0 сопоставлены в табл. 1 с интервалами τ_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 $^{\circ}\text{C}$	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 τ' „состояния“ N' , из которого молекула нафтиламина способна переходить в „состояние“ N^{∞} , характеризуемое малым коэффициентом поглощения, следует в своих изменениях за изменениями интервала τ_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 разрушающие столкновениями с легкими частицами посторонних газов. Однако специально поставленные нами опыты⁽²⁾ 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^{∞} 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⁽³⁾.

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

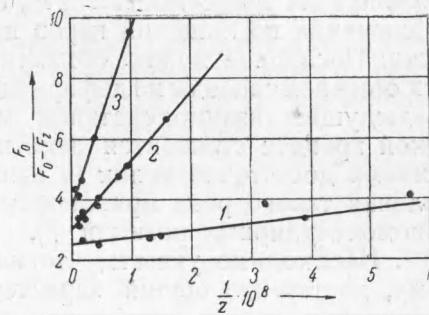


Рис. 4. Пересчет данных рис. 2 по формуле (1): $\text{He}, \lambda_e = 3129 \text{ \AA}, t = 150^{\circ}$. 1 — $p_N = 0,13 \text{ мм}$; 2 — $p_N = 0,53 \text{ мм}$; 3 — $p_N = 0,95 \text{ мм}$

нуть гипотезу, что уменьшение коэффициента поглощения („состоиние“ N^∞) обусловлено возбуждением в молекуле колебаний, настолько нарушающих ее структуру, что затрудняется взаимодействие π -электронов, ответственное за появление полосы поглощения*.

Таким образом, речь идет об ослаблении поглощения молекулы при возбуждении некоторых типов молекулярных колебаний, аналогично предложеному А. Н. Терениным (4) 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 затяжкой, за время которой плоская ароматическая молекула может успеть потерять энергию малых квантов деформационных или крутильных колебаний (1, 2, 4). Действительно по характеру своего действия посторонние газы располагаются в ряд: He , H_2 , N_2 , NH_3 , CO_2 не по радиусам и массам, а по энергиям межмолекулярного взаимодействия.

В предлагаемую предварительную схему явления укладывается наблюденная 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 (5).

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 (8) и С. И. Вавиловым и А. Н. Севченко (9) 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

- ¹ Б. С. Непорент, ЖФХ, 13, 965 (1939); 21, 1111 (1947). ² Б. С. Непорент, Диссертация, ГОИ—ФИАН, 1946. ³ С. И. Вавилов, Изв. АН СССР, сер. физ., 9, 283 (1945). ⁴ А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, сер. физ., 9, 305 (1945). ⁵ Л. С. Касель, Кинетика гомогенных газовых реакций, Л., 1937, стр. 103. ⁶ М. Т. O'Shaughnessy and W. H. Roderbusch, Journ. Am. Chem. Soc., 62, 2906 (1940). ⁷ А. Sklar, Journ. chem. Phys., 7, 984 (1939). ⁸ В. Л. Левшин, ЖФХ, 6, 991 (1935). ⁹ С. И. Вавилов и А. Н. Севченко, ДАН, 12, 227 (1936).

* Литература изобилует примерами уменьшения коэффициента поглощения при посторонних затруднениях взаимодействия π -электронов (6) или при выключении действия заместителя на ароматический остаток (7).