

Академик А. Н. ТЕРЕНИН и В. Л. ЕРМОЛАЕВ

## СЕНСИБИЛИЗОВАННАЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

### МЕЖДУМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ С ВОЗБУЖДЕНИЕМ ТРИПЛЕТНОГО УРОВНЯ

В исследовании, посвященном вопросу переноса энергии возбуждения в растворах смесей флуоресцирующих ароматических молекул при температуре жидкого воздуха, нам удалось установить явление сенсibilизованного возбуждения одним соединением спектра фосфоресценции и другого (1).

Смесь двух флуоресцирующих веществ А и В, получаемая конденсацией их паров в вакууме на поверхность, охлаждаемую жидким воздухом (2), или совместным растворением и последующим замораживанием спиртового раствора, подвергается возбуждению таким монохроматическим светом, который попадает в область более длинноволнового спектра поглощения, например спектр В. Последний заведомо не перекрывается спектром поглощения второго компонента А, который поглощает только начиная с более коротких длин волн. Таким образом, обычный спектр флуоресценции (и фосфоресценции) молекул А не может возбуждаться. Однако в присутствии соединения В, способного поглощать возбуждающий свет, в смеси А + В возникает свечение большой длительности (фосфоресценция), исходящее из метастабильного, т. е. триплетного уровня\* молекулы А. Последний расположен ниже синглетного возбужденного (флуоресцентного) уровня молекулы А, а потому в данном случае доступен возбуждению путем переноса энергии от возбуждаемых первично светом молекул В.

Описываемое явление было сначала обнаружено на смеси: нафталин (А) + бензальдегид (В). Из рис. 1 видно, что спектр поглощения бензальдегида сдвинут на значительный интервал в сторону длинных волн от начала спектра поглощения нафталина\*\*. В соответствии с этим при возбуждении фильтрованной радиацией 3663 Å (1) замороженного слоя или раствора одного нафталина, никакого принадлежащего ему испускания в близкой ультрафиолетовой и видимой областях не наблюдается. Однако при добавлении небольшого количества бензальдегида,

\* Хотя представление о триплетном — бирадикальном происхождении метастабильного уровня было обосновано одним из авторов (А. Н. Терениным) еще в 1943 г. (3) в противовес гипотетическому «таутомеру» молекулы, введенному Франком и Ливингстоном (4), и притом на год раньше Льюиса и Каша (5), тем не менее в недавно вышедшей книге Th. Förster: Fluorescenz Organischer Verbindungen, 1951, стр. 277 А. Н. Теренину, в вопиющем противоречии с действительностью, приписана роль защитника (1), концепции Франка и Ливингстона, против которой он неоднократно выступал в печати (3,6).

\*\* Согласно Л. А. Блюменфельду (7), крайняя длинноволновая полоса спектра поглощения раствора нафталина в этаноле находится у 3270 Å и сильно ослабляется при понижении температуры.

наряду со спектром свечения бензальдегида, появляется характерный видимый спектр фосфоресценции нафталина. На рис. 2 (см. вклейку к стр. 640) даны фотографии спектров послесвечения (1). В табл. 1 сравниваются частоты наблюдаемых в наших условиях полос послесвечения с давно известным спектром фосфоресценции нафталина при температуре жидкого воздуха.

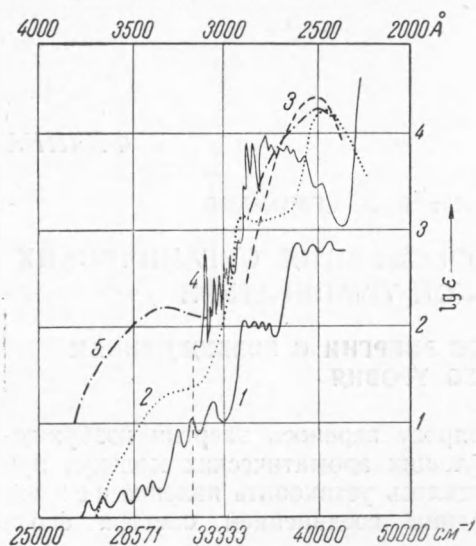


Рис. 1. Спектры поглощения: 1 — бензальдегид, растворенный в пентанпропановой смеси при  $-180^\circ$  (9) (высота полос дана произвольно за отсутствием данных и явно преуменьшена); 2 — бензальдегид в этаноле при  $+20^\circ$  (10); 3 — дифенил в этанолметаноловой смеси при  $-180^\circ$  (11); 4 — нафталин в этанолметаноловой смеси при  $-180^\circ$  (7, 11); 5 — бензофенон в этаноле при  $+20^\circ$

Подобный эффект сенсibilизации фосфоресценции наблюдался нами и для следующих пар веществ, где первым стоит поглощающее радиацию  $3663 \text{ \AA}$  первично возбуждаемое светом соединение: бензальдегид + дифенил (рис. 2, см. вклейку к стр. 644), бензофенон + нафталин, бензофенон + дифенил. Возбуждаемый светом уровень бензальдегида, с которого происходит испускание его характерного спектра (2), судя по наиболее коротковолновой полосе спектра свечения, расположен на высоте  $25200 \text{ см}^{-1}$ , т. е. выше триплетных уровней нафталина ( $21300 \text{ см}^{-1}$ ) и дифенила ( $22800 \text{ см}^{-1}$ ) (8, 5). Возбужденный, а также триплетный уровень бензофенона ( $24400 \text{ см}^{-1}$ ) (5) лежит выше триплетных уровней нафталина и дифенила.

Возможности объяснения явления перемещением спектра поглощения нафталина и других компонентов А в длинноволновую сторону в результате ассоциации с прибавляемым вторым компонентом В (бензальдегид и др.) противоречит совпадение спектра вещества А, наблюдаемого в такой сенсibilизованной фосфоресценции, с обычным его спектром фосфоресценции (см. табл. 1). Кроме того, явление не имеет места для прибавок сильно полярных молекул, способных к ассоциации в большей степени, чем бензальдегид или бензофенон, но не обладающих спектром поглощения в области возбуждающей радиации  $3663 \text{ \AA}$ , как то: бензойная кислота, ацетальдегид, формальдегид, бензонитрил, дифениламин, формамид, нитробензол. Ни одно из них не обнаружило с нафталином эффекта, даваемого бензальдегидом и бензофеноном.

Таблица 1

Спектр фосфоресценции нафталина (в  $\text{см}^{-1}$ )

Порядковый № полос	0	1	2	3	4	5	6
По Гольдштейну (8) . . . . .	21240 21150	20700	19800	19600 19325	18525 18355	16950	15830 15400
По Льюису и Каша (5) . . . . .	21300	20800	19830	19420	18450	17050	15700
Сенсibilизованная фосфоресценция . . . . .	21190	20620	19660	сливается с предыд.	18080	16870	15300

Рост интенсивности сенсibilизованной фосфоресценции нафталина в зависимости от его концентрации в смешанном растворе бензальдегид + нафталин при постоянной концентрации бензальдегида  $4 \cdot 10^{-2}$  моль/л имеет линейный характер (см. рис. 3 а). Пределы изменения концентрации нафталина были от  $5 \cdot 10^{-3}$  до  $8 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

На рис. 3 а приведена также для смешанного раствора бензальдегид + дифенил зависимость интенсивности фосфоресценции дифенила (обозначенной +++) от его концентрации, имеющая также линейный вид. Рис. 3 б показывает, что возрастание концентрации нафталина свыше примерно  $10^{-2}$  моль/л приводит к падению интенсивности испускаемого бензальдегида (имевшего постоянную концентрацию  $4 \cdot 10^{-2}$  моль/л), как это должно быть, если бензальдегид передает свою энергию возбуждения нафталину.

Значения интенсивности свечения бензальдегида при непрерывном возбуждении без фосфороскопа (наблюдение через скрещенные светофильтры) обозначены крестиками. Пунктирная кривая, проведенная через них, удовлетворительно описывается формулой  $I = I_0 (1 - bc_N)$  ( $c_N$  — концентрация нафталина,  $b$  — эмпирическая постоянная), которая выводится из предположения о пропорциональности между долей возбужденных молекул бензальдегида, отдавших свою энергию молекулам нафталина, и концентрацией последнего. Кружками и сплошной кривой изображено снижение интенсивности фосфоресценции бензальдегида для более поздней стадии затухания, полученное на медленном фосфороскопе.

В физических процессах тушения уменьшение выхода свечения должно сопровождаться параллельным сокращением времени жизни  $\tau$  возбужденных молекул. Многочисленные измерения влияния нафталина на длительность фосфоресценции донора энергии, бензальдегида, показали, что  $\tau$  последнего (0,01 сек.) сокращается при наивысшей концентрации нафталина ( $8 \cdot 10^{-2}$ ) только на 5% в то время, как интенсивность бензальдегида падает на 25%. Такое несоответствие нередко наблюдается и при тушении обычной флуоресценции в растворах посторонними и собственными молекулами. Среднее расстояние между молекулами бензальдегида и нафталина при наивысшей концентрации последнего составляет 20 Å, что немного превышает их суммарный радиус.

Наконец, на рис. 4 приведена измеренная на медленном фосфороскопе зависимость интенсивности фосфоресценции нафталина от концентрации донора энергии бензальдегида при постоянной концентрации нафталина  $10^{-2}$  моль/л. Параллельное измерение на быстром фосфороскопе интенсивности фосфоресценции бензальдегида дало значения, хорошо укладывающиеся на ту же кривую. Эта общая зависимость воспроизводится формулой для поглощаемой энергии возбуждающего излучения:  $I_c = I_{\text{пред}} (1 - e^{-ac})$ , где  $c$  — концентрация поглощающего свет бензальдегида,  $I_c$  и  $I_{\text{пред}}$  — пропорциональные поглощаемой энергии интенсивности испускаемого бензальдегида при различных его концентрациях,  $a$  — постоянная. То обстоятельство, что интенсивность фосфоресценции акцептора энергии, нафталина, укладывается в ту же формулу, показывает, что число актов переноса пропорционально коли-

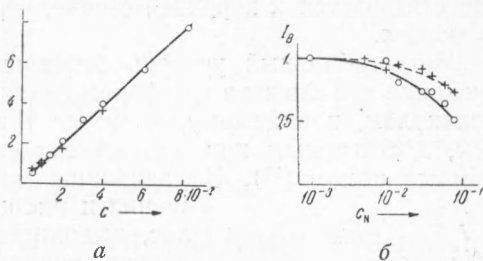


Рис. 3. а — интенсивность сенсibilизованной фосфоресценции нафталина и дифенила в зависимости от их концентрации  $c$  (моль/л); концентрация бензальдегида пост. =  $4 \cdot 10^{-2}$ ;  $\circ \circ \circ$  нафталин;  $+++$  дифенил; б — тушение фосфоресценции бензальдегида нафталином в зависимости от концентрации нафталина  $c_N$ ;  $c_B = \text{пост.} = 4 \cdot 10^{-2}$

честву возбужденных молекул донора энергии, т. е. бензальдегида. При концентрации последнего порядка  $10^{-1}$  моль/л наступает полное поглощение возбуждающего света, и число его возбужденных молекул достигает постоянного значения. Интенсивность фосфоресценции нафталина при этом также достигает насыщения и свечение обоих компонентов стягивается к передней стенке, через которую входит возбуждающая радиация.

Метаустойчивый уровень бензальдегида, с которого происходит испускание его спектра фосфоресценции, а также перенос энергии другим молекулам, по видимому, является триплетным, а не синглетным уровнем, достигаемым при поглощении света в его длинноволновой слабой системе полос (12). Из величины максимального коэффициента поглощения и площади, занимаемой этой системой по-

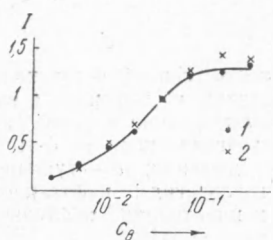


Рис. 4. Интенсивность сенсibilизированной фосфоресценции нафталина (1) и фосфоресценции бензальдегида (2) как функция концентрации бензальдегида

лос, выводится время жизни  $\tau$  возбужденной уровня, значительно меньшее, чем наблюдаемая длительность фосфоресценции бензальдегида. Отсутствие всякого испускания с синглетного уровня можно приписать тому обстоятельству, что с него совершается весьма быстро переход на триплетный уровень, как это имеет место для фосфоресценции диацетила в парах (13).

Таким образом, нами установлен перенос энергии от возбуждаемых светом другим молекулам иного рода с непосредственным переводом последних на триплетный уровень.

Тождественность кривых концентрационной деполаризации для флуоресценции и фосфоресценции красителей, а также отсутствие спада степени поляризации в ходе затухания фосфоресценции послужили П. П. Феофилову основанием для допущения невозможности передачи энергии от метастабильной молекулы другой молекуле того же рода, в основном ее состоянии (14). Однако другими авторами (15) было установлено сокращение времени жизни фосфоресцирующих молекул при увеличении их концентрации, что говорит в пользу возможности такого переноса энергии. Вопрос требует дальнейшей разработки.

Поступило  
3 V 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Л. Ермолаев и А. Н. Теренин, Сборн. памяти С. И. Вавилова, изд. АН СССР, 1952, стр. 137. <sup>2</sup> А. Н. Теренин, Acta phys.-chim. URSS, **12**, 617 (1940); **13**, 1 (1940); **14**, 566 (1941). <sup>3</sup> А. Н. Теренин, там же, **18**, 210 (1943); Фотохимия красителей, изд. АН СССР, 1947, гл. 3, § 12; Бюхимия, **17**, 123 (1952). <sup>4</sup> J. Frank and R. Livingston, J. Chem. Phys., **9**, 184 (1941). <sup>5</sup> G. Lewis and M. Kasha, J. Am. Chem. Soc., **66**, 2100 (1944); M. Kasha, Chem. Rev., **41**, 401 (1947). <sup>6</sup> А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, сер. физ., **9**, 305 (1945). <sup>7</sup> Л. А. Блюменфельд, ЖФХ, **24**, 838 (1950). <sup>8</sup> E. Goldstein, Phil. Mag., **20**, 619 (1910). См. сводные таблицы в книге P. Pringsheim, Fluorescence and Phosphorescence, 1949, Table 77, p. 408; Table 89, p. 451. <sup>9</sup> L. Arnold and G. Kistiakowsky, J. Am. Chem. Soc., **54**, 1713 (1932). <sup>10</sup> Справочник Техн. энцикл., **9**, 168, фиг. 67 (1932). <sup>11</sup> E. Clag, Spectrochimica Acta, **4**, 116 (1950). <sup>12</sup> S. Imanishi et al., J. Chem. Phys., **19**, 389 (1951); **20**, 532 (1952). <sup>13</sup> П. П. Дикун, ЖЭТФ, **20**, 193 (1950); G. Lewis and M. Kasha, J. Am. Chem. Soc., **67**, 994 (1945). <sup>14</sup> П. П. Феофилов, ДАН, **44**, 159 (1944). <sup>15</sup> С. И. Вавилов и А. А. Шишловский, Phys. Zs. Sow. Un., **5**, 379 (1934); В. Л. Левшин и Л. А. Винокуров, там же, **10**, 10 (1937); ДАН, **2**, 133 (1936); П. П. Дикун, А. А. Петров и Б. Я. Свешников, ЖЭТФ, **21**, 150 (1951).