

Академик А. Н. ТЕРЕНИН и А. В. КАРЯКИН

ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ПРИ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СМЕСЕЙ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В предыдущей нашей работе ⁽¹⁾ для наблюдения сенсibilизированной флуоресценции в смеси паров нафталина и акридина было использовано избирательное возбуждение молекул нафталина интенсивной группой линий магниевой искры (у 2800 Å), совпадающей с одной из узких полос поглощения нафталина, лежащей в минимуме спектра поглощения акридина. Наблюдаемое при этом испускание акридина было нами приписано переносу энергии от возбужденных молекул нафталина молекулам акридина при взаимных столкновениях. Однако, оставалось еще сомнение, не вызвано ли свечение акридина просто поглощением его молекулами света флуоресценции нафталина в зоне возбуждающего пучка, поскольку спектр этой флуоресценции лежит в более длинноволновой области, чем 2800 Å и должен был попадать в пределы максимума поглощения паров акридина.

Для решения вопроса был проведен ниже описываемый опыт, в котором ярко флуоресцирующие пара нафталина были в том же сосуде отделены тонкой кварцевой стенкой от паров акридина, не светящихся под действием возбуждающей радиации магниевой искры. Для этого нафталин и акридин вводились вакуумной сублимацией порознь в различные отсеки кварцевого сосуда, изображенного на рис. 1, после обычной вакуумной тренировки. Температура всего кварцевого сосуда вместе с отростком, содержащим акридин, изменялась в пределах 100—200° Ц, т. е. в тех пределах, когда под действием фильтрованного через стекло УФС-3 излучения ртутной лампы СВДШ-250 (действует группа линий у 3663 Å) наблюдается флуоресценция паров акридина. Нагреваемый отдельной печкой отросток, содержащий нафталин, позволял варьировать упругость его паров, окружающую внутренний шарик, в пределах от 0,035 мм (20°) до 20 мм рт. ст. (100°) ⁽²⁾. Освещение паров производилось, как и раньше, конденсированной магниевой искрой, имеющей интенсивную группу линий 2783—2790 Å, совпадающей с полосой поглощения паров нафталина 2777—2801 Å. Для устранения видимого света искры, ее излучение фильтровалось пластинкой УФС-1 (с пропусканием в области 4000—2400 Å) и фокусировалось сферическим зеркалом у передней стенки внутреннего кварцевого шарика сосуда. Флуоресценция на пути возбуждающего пучка фотографировалась камерой с ахроматическим фото-

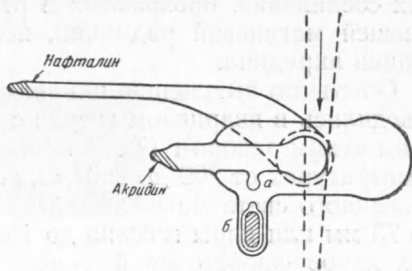


Рис. 1. Кварцевый сосуд с разделенными парами нафталина и акридина

объективом Цейсса 1:4,5 (кварц-NaCl) фок. 120 мм на пластинках Agfa Spectralblau Ultrarapid. На рис. 2 приведена одна из фотографий, на которой видна на пути пучка интенсивная ультрафиолетовая флуоресценция паров нафталина (упругость 20 мм рт. ст.) в непосредственной близости к стенке шарика, отделяющей эти пары от паров акридина внутри шарика. В данном опыте упругость последних была 20 мм (250°), что вполне достаточно для наблюдения флуоресценции паров акридина внутри шарика, если только заменить магниевую искру ртутной лампы. Для более отчетливого выявления отсутствия свечения акридина внутри шарика при флуоресценции нафталина вне его были также получены снимки, аналогичные рис. 2, но, при помещении перед фотообъективом светофильтров GG-13 или GG-3, полностью или частично устранявших интенсивное ультрафиолетовое свечение нафталина на снимках.

Установленное визуально и фотографически полное отсутствие свечения паров акридина внутри шарика при изменении температуры сублимата акридина в диапазоне 100—250° Ц убедительно показывает несостоятельность допущения о возбуждении паров акридина в смеси с нафталином путем реабсорбции света флуоресценции последнего.

Весьма показателен опыт, при котором в тех же температурных условиях было произведено смешение паров акридина и нафталина разбиванием тонкостенного пузыря (а), имевшегося на шейке шарика, стеклянным бойком (б) при помощи электромагнита (см. рис. 1). Тотчас же под действием магниевой искры появляется фиолетовая флуоресценция акридина, как вне шарика, так и внутри его, на пути возбуждающего пучка.

Ранее нами было также обращено внимание на иной фактор, могущий симулировать сенсibilизованную флуоресценцию сложных молекул при добавлении одних паров к другим (1). Действительно, наблюдавшееся в предыдущих работах усиление флуоресценции паров анилина, индиго и др. при впуске паров бензола и др. (3) при неизбежном возбуждении в более коротковолновой области спектра поглощения первого соединения может быть обязано эффекту возгорания его флуоресценции в присутствии постороннего газа в результате отвода избытка колебательной энергии, — явления детально изученного в нашей лаборатории Б. С. Непорентом (4). Для доказательства наличия сенсibilизации флуоресценции в наших опытах необходимо было еще показать, что добавление паров многоатомных соединений, прозрачных в отличие от нафталина в области возбуждающей магниевой радиации, неспособны вызвать появление флуоресценции акридина.

Опыты по выяснению влияния примешивания посторонних паров производились в кварцевом сосуде с плоским окошком, снабженным коническим сухим запором (5). В пары акридина упругостью 20 мм рт. ст. при температурах от 200 до 250° Ц, не флуоресцирующие под действием фильтрованного света магниевой искры, впускались пары бензола упругостью до 75 мм или пары гексана до 100 мм рт. ст. При таком впуске посторонних паров фиолетовая флуоресценция паров акридина не появлялась*. Нормальная флуоресценция последних, возбуждаемая светом ртутной лампы, также не испытывает усиления при впуске паров бензола и гексана давлением до 100 мм; при этом можно было пользоваться более низкими значениями (несколько мм рт. ст.) упругости паров акридина, нагретого только до 100—175° Ц.

Итак, указанные проверочные опыты устраняют возможность иных объяснений наблюдаемой сенсibilизации флуоресценции акридина па-

* При высоких температурах (375—400°) и больших значениях упругости акридина начинает наблюдаться слабая фиолетовая флуоресценция акридина при возбуждении магниевой искры, которая при впуске бензола несколько усиливается в интенсивности. Однако это усиление, обязанное, очевидно, уменьшению диффузии паров через запор, несравнимо с тем, которое происходит при впуске паров нафталина меньшего давления.



Рис. 2. Ультрафиолетовая флуоресценция паров нафталина на пути возбуждающегося света искры Mg (внутри шарика находятся пары акридина). Экспозиция 10 мин.

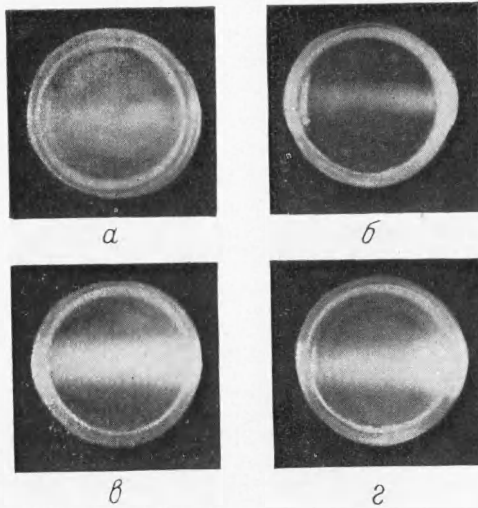


Рис. 3. Флуоресценция паров 3-оксифталимида при 110° (сфотографирована стеклянным фотообъективом $1:3,5$ $f=50$ на пленке тип. Д, экспозиция 15 мин.). *a* — освещение ртутной лампой СВДШ-250 через светофильтр УФС-4; *б* — освещение искрой Mg (через светофильтр УФС-1); *в* — освещение искрой Mg после впуска $0,03$ мм паров нафталина в предыдущих температурных условиях; *г* — освещение искрой Mg после увеличения давления паров нафталина;

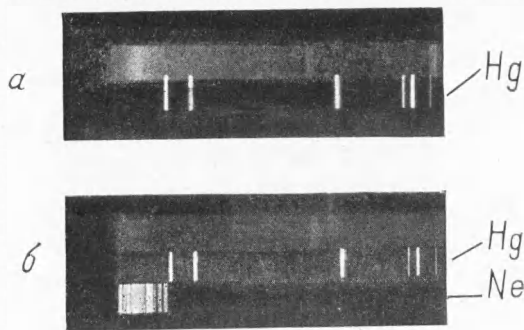


Рис. 4. Спектры флуоресценции паров 8-окси-хинолина-Al (*a*) и фталоцианина-Mg (*б*) в присутствии паров нафталина, возбужденных искрой Mg. Спектрограф стекл. Фюсс $1:5$, на Agfa Isopan Ultra, ширина щели $0,5$ мм, экспозиция: (*a*) — 4 часа, (*б*) — 8 час.

рами нафталина, кроме данной раньше интерпретации ее как переноса энергии при столкновениях возбужденной молекулы нафталина с молекулами акридина по схеме: нафталин* + акридин → нафталин + акридин*, где звездочка обозначает наличие энергии возбуждения. Упругость паров акридина, необходимая для наблюдения такого эффекта, составляет по порядку величины 20 мм, откуда число газокинетических соударений, испытываемых молекулой нафталина за время ее возбужденного состояния $\tau = 3 \cdot 10^{-8}$ сек. (6), получается равным $2 \cdot 10^8$, что указывает на высокую эффективность переноса энергии с большим радиусом действия.

Для расширения круга объектов было исследовано возбуждение магниевой искрой свечения в смеси паров нафталина с парами других хорошо флуоресцирующих соединений, имеющих у 2800 Å минимум в спектре поглощения. В качестве таковых были взяты фталимиды (3-аминофталимид, 3-оксифталимид, 3-монометиламинофталимид), флуоресценция которых подробно была исследована в нашей лаборатории (7), а также акридонимин и индиго синий*.

Наблюдения производились в описанном ранее кварцевом сосуде, снабженном сухим запором (5). В отросток сосуда был сублимирован сначала фталимид и наблюдались температурные условия появления яркой флуоресценции паров под действием фильтрованного ультрафиолетового света ртутной лампы.

Из трех указанных фталимидов только 3-аминофталимид практически не обнаруживал при возбуждении магниевой искрой свойственной его парам флуоресценции. Остальные фталимиды при таком возбуждении все же светились, но значительно слабее, чем от ртутной лампы, даже при достижении упругости 0,5 мм рт. ст. (200°). Затем после охлаждения в сосуд вводилось сублимацией дополнительно небольшое количество нафталина, упругость паров которого в смеси определялась в дальнейшем той температурой, при которой находился сублимат фталимида в отростке (100—200°С). Было обнаружено, что в присутствии паров нафталина освещение магниевой искрой паров фталимидов вызывает столь же или даже более яркую флуоресценцию, чем при возбуждении одних паров фталимидов ртутной лампой. В случае 3-аминофталимида пары вообще не флуоресцирующие при магниевом возбуждении делаются флуоресцирующими в присутствии нафталина. Особо разителен этот сенсibiliзирующий эффект нафталина для 3-оксифталимида, свечение которого имеет желто-зеленый цвет. В этом случае не требовалось вводить нафталин внутрь сосуда, а было достаточно впустить через открытый запор пары нафталина упругостью 0,035 мм из отростка, находившегося при комнатной температуре вне сосуда (рис. 3). Границы пучка сенсibiliзированной флуоресценции совпадают с границами ультрафиолетового свечения нафталина.

Впуск вместо нафталина 100 мм паров бензола или тетралина (40 мм) подобного эффекта усиления не вызывает, что исключает объяснение этого эффекта повышением концентрации паров фталимида в сосуде из-за уменьшения неизбежной диффузии нагретых паров через запор в холодные части подводки**.

Аналогичное 3-аминофталимиду появление флуоресценции при добавлении паров нафталина имеет место и для паров индиго, который требует для испарения большей температуры (225—250°).

В этих опытах была установлена возможность добавлением нафталина вызывать свечение добавленных паров при возбуждении искрой Mg

* Пары α -аминоантрахинона и антрацена хорошо флуоресцируют от магниевой искры, хотя и имеют минимум поглощения в спектре у 2800 Å.

** Флуоресценция паров 3-аминофталимида вообще не испытывает изменений при добавлении пентана давлением до 500 мм (8), т. е. не наблюдается для них эффекта возгорания (4).

даже при более низких упругостях и температурах нагрева, чем те, которые требуются для начала свечения под действием ртутной лампы. Поэтому представляло интерес получить путем сенсibilизации нафталином флуоресценцию таких трудно-летучих соединений, как комплексы органических молекул с металлами, представляющие значительный интерес. Действительно, 8-оксихинолин-Al и фталоцианин-Mg, нагретые до температуры 300° Ц в вакууме, ни при магневом, ни при ртутном возбуждающем свете не обнаруживают в парах свойственной им в растворах видимой флуоресценции, очевидно как из-за малой концентрации пара, так и, в особенности, из-за термического тушения, наступающего для всех сложных молекул при повышенной температуре (9)*. Прибавление до 75 мм рт. ст. паров бензола не оказывает благоприятного действия. Однако если добавить в сосуд к указанным комплексным соединениям нафталин и освещать искрой Mg, то в парах 8-оксихинолина-Al появляется характерная для него желто-оранжевая флуоресценция при температуре паров 265° и нагреве вещества в оторстке до 200° Ц, а в парах фталоцианина Mg красная флуоресценция (при температуре пара 250° и вещества 240°), спектры которых приведены на рис. 4**.

Большая интенсивность сенсibilизированной нафталином флуоресценции указанных выше комплексных соединений, обладающих в парах весьма малой концентрацией, ставит вопрос об участии длительно живущих фото-активированных молекул нафталина в триплетном электронном состоянии в процессе переноса энергии, о чем нами ранее высказывалось предположение (9). Возможность такого процесса приобрела некоторую убедительность в связи с недавно обнаруженным нами подобным процессом переноса энергии в замороженных растворах (10). Исследование кинетики описанных процессов сенсibilизации должно способствовать в дальнейшем количественному определению эффективности переноса.

В выполнении опытов принимал участие лаборант Е. Любомудров.

Поступило
19 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Теренин, А. В. Карякин, Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 550 (1951).
² Д. Р. Стэлл, Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИЛ, 1949.
³ Н. А. Прилежаева, Acta Physicochim. URSS, 1, 785 (1935); Н. А. Прилежаева, А. А. Климова, ЖФХ, 10, 353 (1937); Acta Physicochim. URSS, 7, 163 (1937).
⁴ Б. С. Непорент, ЖФХ, 13, 365 (1939); 21, 1111 (1947). ⁵ А. В. Карякин, ЖФХ, 23, 1332 (1949). ⁶ A. Lundy, Phys. Rev., 80, 477 (1950); S. H. Liebson, M. E. Biskop, J. O. Elliot, Phys. Rev., 80, 907 (1950). ⁷ Б. С. Непорент, В. В. Зелинский, В. П. Клочков, ДАН, 92, 927 (1953). ⁸ Н. А. Борисевич, В. В. Зелинский, Б. С. Непорент, ДАН, 94, 37 (1954). ⁹ А. Н. Теренин, Acta Physicochim. URSS, 18, 210 (1943); ЖФХ, 18, 1 (1944); Изв. АН СССР, сер. физ., 9, 305 (1945). ¹⁰ В. Л. Ермолаев, А. Н. Теренин, Сборн. памяти С. И. Вавилова, Изд. АН СССР, 1952, стр. 137; А. Н. Теренин, В. Л. Ермолаев, ДАН, 85, 547 (1952).

* Спектр поглощения паров этих веществ удается все же получить в достаточно длинных слоях.

** 8-Оксихинолин Mg испаряется значительно хуже, и флуоресценцию его паров таким путем не удалось получить.