

Н. А. БОРИСЕВИЧ

ДЕЙСТВИЕ ПОСТОРОННИХ ГАЗОВ НА ВЫХОД ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПАРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 10 V 1954)

1. В работах ^(1, 2) Б. С. Непорентом было установлено, что прибавление химически неактивных посторонних газов (H_2 , N_2 , NH_3 , C_5H_{12}) к парам ароматических соединений увеличивает выход флуоресценции последних. Было показано, что явление связано с потерей возбужденными молекулами избытка колебательной энергии при столкновении с молекулами постороннего газа и соответствующим уменьшением вероятности переходов без излучения.

Усиление флуоресценции посторонними газами изучалось в парах анилина, β -нафтиламина, индиго, бензола. Представляло интерес распространить эти исследования на группу веществ, принадлежащих к определенному классу соединений, при возбуждении в широкой спектральной области.

Объектами настоящего исследования были выбраны замещенные фталимиды: 3-амино-, 3,6-диамино-, 3,6-тетраметилдиамино-, 3-метиламино-, 3-ацетиамидо-6-диметиламино- и 3-диметиламино-6-аминофталимид*. Абсолютные значения квантового выхода флуоресценции паров трех первых веществ в отсутствие посторонних газов были определены ранее ^(3, 4). Выход паров остальных веществ измерялся методом, описанным в ⁽³⁾.

Зависимость относительной интенсивности флуоресценции** от давления посторонних газов изучалась при помощи фотоэлектрического спектрометра. Переход от измеренных значений интенсивности к значениям выхода флуоресценции осуществлялся введением необходимых поправок, связанных с изменениями коэффициентов поглощения и спектра флуоресценции при добавлении посторонних газов. Отметим, что для исследованных нами веществ эти поправки незначительны и только в отдельных случаях выходят за пределы ошибок измерений. Относительная интенсивность флуоресценции измерялась с точностью до 3%.

2. На рис. 1 приведены значения выхода B флуоресценции паров 3,6-тетраметилдиаминофталимида в зависимости от числа столкновений в секунду Z^{***} возбужденной молекулы с молекулами пентана. Вверху на рисунке указаны соответствующие давления пентана. Температура паров была равна 243° , а их упругость — 0,59 мм рт. ст.

Из рис. 1 видно, что характер влияния, оказываемого пентаном на выход флуоресценции паров 3,6-тетраметилдиаминофталимида, за-

* Автор признателен В. В. Зелинскому за предоставление веществ.

** Относительная интенсивность флуоресценции представляет собой отношение интенсивности флуоресценции к интенсивности возбужденного света.

*** Число столкновений Z вычислялось по известной формуле кинетической теории газов. Радиус молекулы C_6H_{12} принят по литературным данным. Радиусы молекул фталимидов определены приблизительно из структурных моделей.

висит от длины возбуждающего света λ_b . Флуоресценция, возбужденная коротковолновым излучением ($\lambda_b = 313; 365; 405$ м μ)

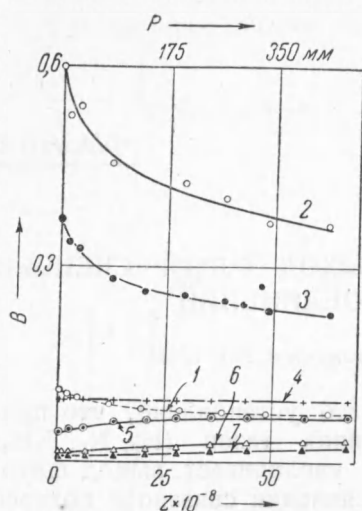


Рис. 1. Влияние пентана на выход флуоресценции паров 3,6-тетраметилдиаминофталимида. 1 — $\lambda_b = 546$ м μ ; 2 — $\lambda_b = 520$ м μ ; 3 — $\lambda_b = 492$ м μ ; 4 — $\lambda_b = 436$ м μ ; 5 — $\lambda_b = 405$ м μ ; 6 — $\lambda_b = 365$ м μ ; 7 — $\lambda_b = 313$ м μ .

флуоресценции паров 3,6-тетраметилдиаминофталимида, не отличается по своему характеру от влияния пентана. Тушащее действие, усиливается с усложнением молекул постороннего газа (N_2 , NH_3 , C_5H_{12}) и практически не зависит от температуры. Значение частоты инверсии не зависит ни от рода постороннего газа, ни от температуры.

Такого же характера влияние оказывают посторонние газы на выход флуоресценции паров 3-диметиламино-6-амино-, 3-амино- и 3-ацетида-6-диметил-аминофталимидов.

По абсолютной величине выход флуоресценции двух последних веществ изменяется незначительно (при введении 500 мм рт. ст. пентана лишь на 10—15%). На выход флуоресценции паров 3-метил-аминофталимида посторонние газы практически не оказывают влияния. Слабое действие посторонних газов на флуоресценцию этих веществ связано, очевидно, с малой длительностью возбужденного состояния, соответствующей малому выходу их свечения. Выход 3-амино-, 3-ацетида-6-диметиламино- и 3-метил-аминофталимидов при длинноволновом стоксовом возбуждении соответственно 0,008 ($\lambda_b = 436$ м μ) и 0,002 ($\lambda_b = 405$ м μ). Значительно большим выходом характеризуются пары 3-диметиламино-6-аминофталимида ($B = 0,12$

увеличивает свой выход при введении пентана. Выход флуоресценции паров $\lambda_b = 436$ м μ остается при этом неизменным. Выход флуоресценции, возникшей при длинноволновом стоксовом возбуждении ($\lambda_b = 492; 520$ м μ), уменьшается при введении пентана. Тушится и анти-стоксова флуоресценция ($\lambda_b = 546$ м μ), хотя и несколько слабее, чем флуоресценция, отвечающая наиболее длинноволновому стоксовому возбуждению ($\lambda_b = 520$ м μ). Таким образом, в рассматриваемом случае взаимодействие молекул постороннего газа с исследуемыми молекулами не ограничивается стабилизацией последних. В области малых возбуждающих квантов происходит обратное явление — тушение флуоресценции сложных молекул. По мере увеличения возбуждающего кванта тушащее действие ослабляется и переходит в стабилизирующее. Частоту возбуждающего излучения ν_b^0 , в которой происходит этот переход, мы будем называть частотой инверсии.

Влияние, оказываемое другими посторонними газами (N_2 , NH_3) на выход

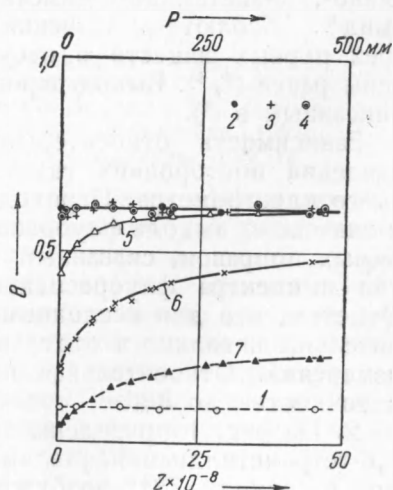


Рис. 2. Влияние пентана на выход флуоресценции паров 3,6-диаминофталимида. 1 — $\lambda_b = 546$ м μ ; 2 — $\lambda_b = 492$ м μ ; 3 — $\lambda_b = 436$ м μ ; 4 — $\lambda_b = 405$ м μ ; 5 — $\lambda_b = 365$ м μ ; 6 — $\lambda_b = 334$ м μ ; 7 — $\lambda_b = 313$ м μ .

равен: 0,014 ($\lambda_b = 385$ м μ), Значительно большим выходом характеризуются пары 3-диметиламино-6-аминофталимида ($B = 0,12$

при $\lambda_b = 436$ мμ). Введение посторонних газов вызывает сильное изменение выхода свечения паров этого вещества.

Несколько иного характера влияние оказывают посторонние газы (N_2 , CO_2 , C_5H_{12}) на выход флуоресценции паров 3,6-диаминофталимида. Действие пентана иллюстрируется данными рис. 2. В области возбуждения $\lambda_b = 313\text{—}436$ мμ, в которой выход флуоресценции паров 3,6-диаминофталимида растет с уменьшением возбуждающего кванта (см. рис. 3), при увеличении давления пентана выход увеличивается до максимального при данной температуре. В области независимости выхода от λ_b ($\lambda_b = 436\text{—}492$ мμ) введение пентана не вызывает его изменения. Не изменяется при этом и выход антистоксовой флуоресценции ($\lambda_b = 546$ мμ).

3. Закономерности явления усиления флуоресценции паров фталимидов посторонними газами хорошо укладываются в рамки представлений, развитых Б. С. Непорентом ⁽²⁾.

Анализ закономерностей обнаруженного нами явления тушения флуоресценции паров фталимидов позволяет считать, что это явление обусловлено увеличением запаса колебательной энергии возбужденных молекул при столкновении с молекулами постороннего газа.

Очевидно, что при поглощении излучения частоты ν_b^0 , равной частоте электронного перехода ν^0 , возбуждение молекул не будет сопровождаться изменением среднего запаса их колебательной энергии. При поглощении излучения частоты $\nu_b > \nu_b^0$ средний запас колебательной энергии молекул увеличится (случай а), а при поглощении излучения частоты $\nu_b < \nu_b^0$ уменьшится (случай б). В условиях разреженных паров температурное равновесие между молекулами за время возбужденного состояния не успевает установиться, и излучение будет происходить в случае (а) с уровней, лежащих выше, а в случае (б) — лежащих ниже уровня, соответствующего среднему равновесному запасу колебательной энергии молекул. В процессе столкновений с молекулами постороннего газа возбужденные молекулы (б), запас колебательной энергии которых меньше равновесного значения при данной температуре, увеличивают свой запас колебательной энергии; при этом растет вероятность переходов без излучения, и выход падает. Выход флуоресценции паров не будет изменяться при введении посторонних газов, если возбуждение не изменяет среднего запаса колебательной энергии молекул ($\nu_b = \nu_b^0$). Наконец, в случае (а) будет иметь место стабилизация возбужденных молекул посторонними газами.

Из изложенного следует, что частота инверсии должна совпадать с частотой электронного перехода. Изучение влияния посторонних газов на выход флуоресценции паров позволяет, следовательно, непосредственно определить эту важную молекулярную константу.

Действительно, в случае паров 3-аминофталимида, характеризуемого модуляционными спектрами ⁽⁵⁾, частота инверсии совпадает с осью зеркальной симметрии спектров, представляющей, как известно, для молекул такого рода частоту электронного перехода. В случае остальных веществ, характеризуемых спектрами затухания ⁽⁵⁾, частота инверсии совпадает с максимумом полосы поглощения. Следовательно,

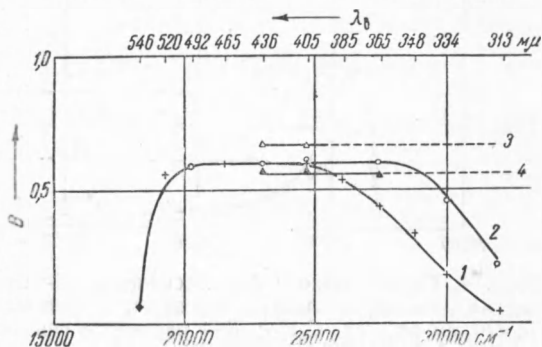


Рис. 3. Спектры выхода флуоресценции 3,6-диаминофталимида. 1—пары; 2—пары + 460 мм рт. ст. C_5H_{12} ; 3 — раствор в бензоле; 4 — раствор в этиловом спирте

в отличие от модуляционных спектров, в спектрах затухания частота электронного перехода расположена в области максимума полосы поглощения. Естественно, что переход стабилизирующего эффекта в тушащий может происходить только в том случае, если спектр выхода флуоресценции не имеет в области частоты электронного перехода горизонтального участка. Такой участок имеется в спектре выхода паров 3,6-диаминофталимида (рис. 3), β -нафтиламина⁽²⁾ и анилина⁽¹⁾, чем и объясняется отсутствие тушения флуоресценции этих веществ. Наличие тушения флуоресценции посторонними газами при антистоксовом возбуждении подтверждает сделанный ранее выводом, что за антистоксову флуоресценцию ответственны молекулы с малым запасом колебательной энергии⁽⁴⁾.

4. На рис. 3 и 4 приведены полученные в различных условиях спектры выхода флуоресценции 3,6-диамино- и 3,6-тетраметилдиаминофталимидов. Сравнение этих

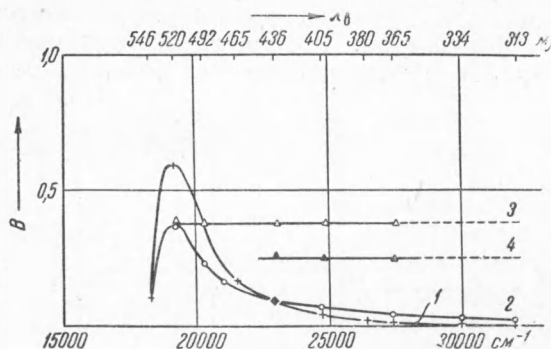


Рис. 4. Спектр выхода флуоресценции 3,6-тетраметилдиаминофталимида. 1 — пары; 2 — пары + +470 мм рт. ст. C_5H_{12} ; 3 — раствор в гептане; 4 — раствор в этиловом спирте

рисунков показывает, что приближение спектра выхода паров к спектру выхода, характерному для растворов, может происходить не только за счет увеличения выхода по спектру до максимального при данной температуре, но и путем уменьшения выхода в длинноволновой области возбуждения.

Изучение влияния различных посторонних газов на выход флуоресценции паров фталимидов показывает, что значение выхода при частоте инверсии практически не зависит от рода постороннего газа. С другой стороны, результаты рис. 3 и 4 указывают на зависимость выхода растворов исследуемых веществ от растворителя. Из сопоставления этих фактов следует, что действие растворителя не исчерпывается приведением колебательной энергии возбужденных молекул к тепловому равновесию, с которым связана независимость выхода флуоресценции растворов от $\lambda_{\text{в}}$. Растворитель оказывает на растворенные молекулы также и специфическое действие.

Существование специфического тушения флуоресценции растворителем впервые было доказано С. И. Вавиловым и А. Н. Севченко⁽⁶⁾. Вопрос о механизме действия растворителя до сих пор остается нерешенным. Изучение влияния посторонних газов на выход флуоресценции паров при учете температурного тушения позволяет выделить специфическое действие растворителя, что открывает новые возможности исследований.

В заключение пользуюсь случаем выразить благодарность Б. С. Непоренту, предложившему тему и руководившему выполнением настоящей работы.

Поступило
10 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. С. Непорент, ЖФХ, 13, 965 (1938). ² Б. С. Непорент, ЖФХ, 24, 1214 (1950). ³ Н. А. Борисевич, В. В. Зелинский, Б. С. Непорент, ДАН, 94, 37 (1954). ⁴ Б. С. Непорент, Н. А. Борисевич, ДАН, 94, 447 (1954). ⁵ Б. С. Непорент, В. В. Зелинский, В. П. Клочков, ДАН, 92, 927 (1953). ⁶ С. И. Вавилов, А. Н. Севченко, ДАН, 3, 277 (1936).