

Б. А. пятницкий

ЗАТУХАНИЕ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ БЕНЗОЛА И НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ЖИДКОГО ВОЗДУХА

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 2 IV 1947)

§ 1. Фосфоресценцию органических веществ при температурах жидкого воздуха и жидкого водорода открыл Dewar⁽¹⁾. В России первое исследование по фосфоресценции органических соединений при низких температурах (от -20 до -190° С) принадлежит П. Борису (2), который качественно исследовал фосфоресценцию 114 органических веществ и показал, что наиболее ярко светящимися веществами являются карбоновые кислоты (содержание группы COOH), причем у некоторых кислот кратковременная фосфоресценция умеренной яркости наблюдается и при комнатной температуре. Систематическое изучение спектров фосфоресценции спиртовых растворов бензола и его производных при температуре жидкого воздуха произвел J. Kowalski⁽³⁾, исследовавший 42 соединения. Он пришел к некоторым выводам о влиянии на спектр фосфоресценции различных, замещающих водород групп в кольце бензола.

Влиянию окружающей среды на фотолюминесценцию ароматических соединений и спектральному исследованию фотохимических реакций ароматических соединений при температуре жидкого воздуха посвящены некоторые работы акад. А. Н. Теренина⁽⁴⁻⁶⁾.

Исследованию законов затухания фосфоресценции органических соединений при низких температурах посвящено значительно меньше работ, чем исследованию спектров фосфоресценции. Одна из первых работ в этой области принадлежит Н. Kennard⁽⁷⁾. Фосфоресценция органических соединений при низких температурах относится к классу „свечения дискретных центров“. Излучателями здесь являются ионы или молекулы в кристаллических решетках молекулярного типа⁽⁸⁾.

В предыдущих работах автора⁽⁹⁻¹¹⁾ было показано, что затухание фосфоресценции салициловой кислоты и ацетофенона при температуре жидкого воздуха следует простому экспоненциальному закону, а затухание фосфоресценции парафина охватывается сложным экспоненциальным законом, который был теоретически выведен акад. С. И. Вавиловым⁽¹²⁾ для фосфоресценции полупроводников. В настоящей работе показано, что затухание фосфоресценции бензола (I) и ароматических кислот: бензойной (II), коричной (III), галловой (IV), салициловой (V) и фталевой (VI) при температуре жидкого воздуха происходит по простому экспоненциальному закону, причем наблюдается определенная закономерность в изменении параметров затухания в связи с замещениями атома водорода в кольце бензола карбоксильной группой (COOH) и гидроксильной группой (OH).

§ 2. Измерения интенсивности свечения производились селеновым фотоэлементом „ФЭД“ чувствительностью $300 \mu\text{A}/\text{lm}$.

Зеркальный гальванометр, работающий в аperiодическом режиме, давал баллистические отбросы, пропорциональные интенсивности свечения и световой сумме в конце каждой секунды затухания. Баллистические отбросы измерялись методом субъективного отсчета на шкале, отстоящей на 1 м. Исследуемое вещество помещалось в металлические сосудики, состоящие из двух концентрически спаянных

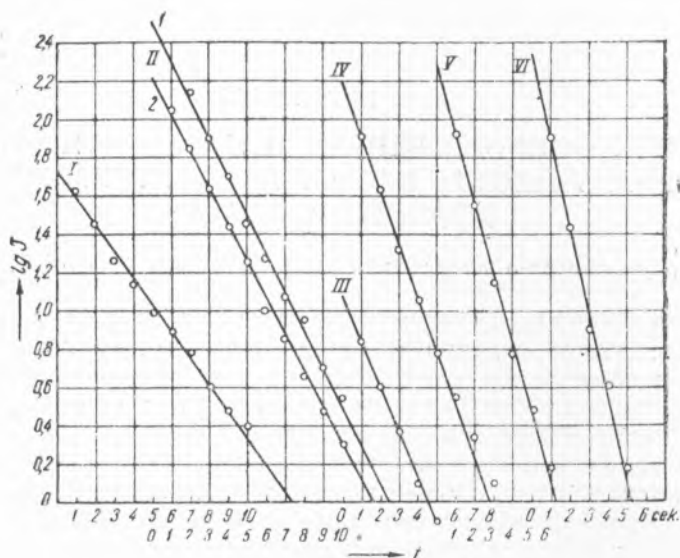


Рис. 1

чашек. Диаметр внутренней чашки $d=6$ см, диаметр внешней $D=9$ см. Во внутреннюю чашку помещалось вещество, во внешнюю наливался жидкий воздух. Сосудик окружался тепловой изоляцией. Таким образом, во время измерений свечения вещество все время было окружено жидким воздухом и сохраняло постоянную температуру жидкого воздуха 20 мин. Постоянство температуры контролировалось термопарой медь—константан. Перед измерениями свечения вещество предварительно охлаждалось в сосудике 1 час, причем во время предварительного охлаждения жидким воздухом заливалось само вещество.

Для возбуждения применялась кварцевая лампа ПРК-2 мощностью 375 W, помещенная на расстоянии 40 см. После установившегося режима горения лампы вещество возбуждалось 15 сек.

Для выполнения измерений была сконструирована специальная оптическая камера, в которой помещался фотоэлемент и сосудик с исследуемым веществом. Фотоэлемент монтировался в особой подвижной кассете и надвигался на фосфоресцирующую поверхность после прекращения возбуждения, находясь от нее на высоте 4 см. Для включения и выключения возбуждающего света постоянно горячей лампы камера была снабжена механическим затвором с диафрагмой диаметром 10 см. С каждым веществом, окруженным данной порцией жидкого воздуха, удавалось сделать подряд не менее трех серий измерений затухания при постоянной температуре, равной температуре жидкого воздуха.

§ 3. Для всех веществ было выполнено 34 серии измерений, т. е. было построено 34 кривых затухания. На рис. 1 дано 7 кривых затухания в координатах $\lg I, t$; I —баллистический отбор в мм шкалы,

пропорциональный интенсивности излучения, а также и световой сумме, t — время измерения затухания в секундах.

Из рис. 1 следует, что затухание фосфоресценции бензола (*I*) и кислот: бензойной (*II*), коричной (*III*), галловой (*IV*), салициловой (*V*), фталевой (*VI*) при температуре жидкого воздуха происходит по простому экспоненциальному закону

$$I = I_0 e^{-\alpha t}, \quad (1)$$

причем показатель затухания α последовательно увеличивается от бензола до фталевой кислоты.

На основе формулы (1) вычислены параметры затухания, представленные в табл. 1, где α — показатель затухания, $\tau = 1/\alpha$ — среднее время существования возбужденной молекулы в секундах, I_0 — начальная интенсивность свечения ($t = 0$) в относительных единицах*.

Сравнение вычисленных кривых затухания с экспериментальными дано на рис. 2 в координатах I, t .

Свечение всех кислот, кроме коричной, очень яркое. Наиболее ярким является свечение бензойной кислоты. На рис. 1 представлено два графика затухания бензойной кислоты (*II*) — 1 и 2; 2 получен при расстоянии излучающей поверхности от окна фотоэлемента, равном 8 см, 1 — при 4 см, как и все остальные графики; на нем не измерено I_1 , так как отброс в момент времени $t = 1$ сек. выходит

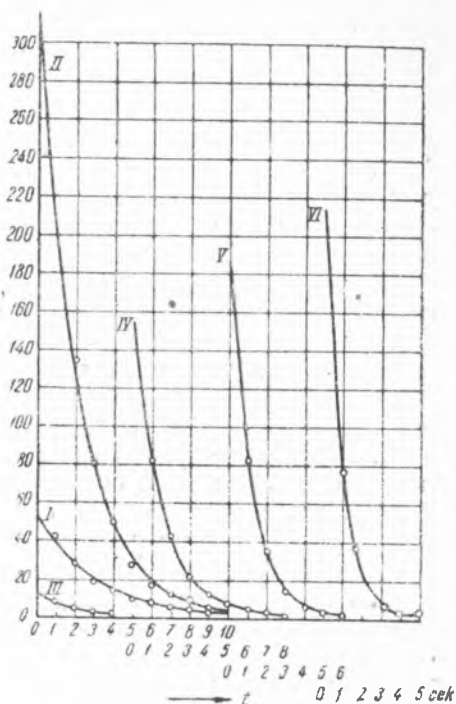


Рис. 2

Таблица 1

Кривая	Вещество	Химическая формула	α	τ	I_0	Свечение
<i>I</i>	Бензол	C_6H_6	0,32	3,1	53,7	Светло-голубое
<i>II(I)</i>	Бензойная кислота	C_6H_5COOH	0,46	2,2	316,2	Светло-фиолетовое
<i>III</i>	Коричная кислота	$C_6H_5(CH_2)_2COOH$	0,54	1,9	11,7	—
<i>IV</i>	Галловая кислота	$C_6H_2COOH(OH)_2$	0,64	1,5	154,9	Голубовато-зеленое
<i>V</i>	Салициловая кислота	$C_6H_4COOH(OH)$	0,84	1,2	186,2	Голубовато-зеленое
<i>VI</i>	Фталевая кислота	$C_6H_4(COOH)_2$	1,01	0,99	213,8	Желтовато-зеленое

* За единицу интенсивности принимается такая интенсивность, при которой отброс на шкале равен 1 мм.

за пределы шкалы (> 200 мм). Свечение коричной кислоты слабое, цвет свечения неопределенный. Свечение бензола средней яркости.

Анализируя табл. 1 и кривые затухания, приходим к следующим выводам.

1. Экспоненциальный закон (1) хорошо описывает затухание флуоресценции и ароматических кислот: бензойной, коричной, галловой, салициловой и фталевой при температуре жидкого воздуха.

2. При возбуждении кварцевой лампой ПРК-2 в течение 15 сек. время высвечивания 93—99% световой суммы равно 5—10 сек. с падением интенсивности от 15 до 142 раз.

3. Введение карбоксиллов и гидроксиллов в кольцо бензола приводит к увеличению показателя затухания, интенсивности свечения и световой суммы и уменьшает время существования возбужденной молекулы (все кислоты, кроме коричной, по сравнению с бензолом).

4. Введение карбоксила в боковую цепь уменьшает интенсивность свечения и световую сумму (коричная кислота по сравнению с бензолом).

5. Наибольшее увеличение интенсивности свечения и световой суммы дает карбоксильная группа при замещении одного атома водорода в кольце бензола (бензойная кислота по сравнению с другими).

6. Замещение второго атома водорода карбоксиллом или гидроксиллом в ортоположении относительно первого еще больше повышает показатель затухания, но снижает интенсивность свечения, световую сумму и время существования возбужденной молекулы (фталевая и салициловая кислоты по сравнению с бензойной).

7. Увеличение числа гидроксиллов в кольце бензола снижает показатель затухания и интенсивность свечения, но увеличивает время существования возбужденной молекулы (галловая кислота по сравнению с салициловой).

Поступило
20 II 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Dewar, Chem. News, 70, 252 (1894). ² П. Борисов, ЖРФХО, ч. физ., 37, 9, 249 (1905). ³ J. Kowalski, Phys. Z., 12, 956 (1911). ⁴ A. Terenin, Acta Phys. Chim., 18, 210 (1943). ⁵ А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 59 (1940). ⁶ А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, сер. физ., 9, № 4—5, 305 (1945). ⁷ Н. Кепнард, Phys. Rev., 4, 278 (1914). ⁸ В. Л. Левшин, Изв. АН СССР, сер. физ., 9, № 4—5, 355 (1945). ⁹ Б. А. Пятницкий, ЖЭТФ, 9, 3, 310 (1939). ¹⁰ Б. А. Пятницкий, ЖЭТФ, 9, 11, 1351 (1939). ¹¹ Б. А. Пятницкий, ДАН, 26, 3, 228 (1940). ¹² S. I. Wawilov, Sow. Phys., 5, 369 (1934).