

А. П. ВИШНЕВСКИЙ

## О ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ЖИДКОГО КИСЛОРОДА

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 16 X 1948)

1. Свечение органических соединений при низких температурах, после предварительного возбуждения ультрафиолетовой радиацией, — явление чрезвычайно распространенное.

В настоящее время твердо установлено, что для процессов не слишком длительных (порядка секунд) закон затухания фосфоресценции является экспоненциальным (<sup>3-5</sup>, <sup>8</sup>).

В России первое исследование люминесценции большого числа органических соединений в широком интервале температур (от +100 до -193° С) принадлежит П. Борисову (<sup>1</sup>) А. П. Поспелов (<sup>2</sup>) также исследовал фосфоресценцию некоторых веществ. В его исследованиях закона затухания впервые был применен фотоэлектрический метод.

2. Из работы П. Борисова (<sup>1</sup>) следует, что наибольшую яркость фосфоресценции дают органические кислоты.

В нашем распоряжении имелось несколько дикарбонных кислот, результат исследования которых приводится в настоящей статье. Все кислоты (за исключением щавелевой) относятся к классу химически чистых. По внешнему виду они представляют собой мелкокристаллический бесцветный порошок.

Измерения интенсивности свечения производились селеновым фотоэлементом типа „Ланге“, чувствительностью 500 мкА /лм в соединении с зеркальным гальванометром, имевшим чувствительность  $1,4 \cdot 10^{-9}$  А/мм и собственный период 6,1 сек.

Для получения воспроизводимых и однозначных результатов, не зависящих от предыдущей истории фотоэлемента, применялся специальный метод измерений, который можно назвать „баллистическим“ (<sup>6</sup>). Он состоит в том, что фотоэлемент освещается только до тех пор, пока заторможенный несколько слабее, чем аperiodично, зеркальный гальванометр (с периодом ~ 10 сек.) не покажет максимального отклонения. Характеристика селенового фотоэлемента для синей области может быть принята за линейную. Чтобы убедиться в этом, снималась характеристика применявшегося фотоэлемента по методу сложения световых потоков (<sup>7</sup>), для чего была изготовлена специальная камера, а фотоэлемент работал в тех же условиях, что и при исследовании фосфоресценции.

В основном методика измерений была аналогична описанной Б. А. Пятницким (<sup>8</sup>). Возбуждение производилось полным светом ртутной лампы низкого давления ПРК-2, режим которой контролировался по вольтметру. Время возбуждения всегда было одинаковым

(10 сек.), исследуемые вещества брались в равных количествах (по объему) и распределялись ровным слоем толщиной  $\sim 1$  мм. Это обеспечивало полное поглощение возбуждающей реакции и давало таким образом одни и те же начальные условия. Лампа находилась на

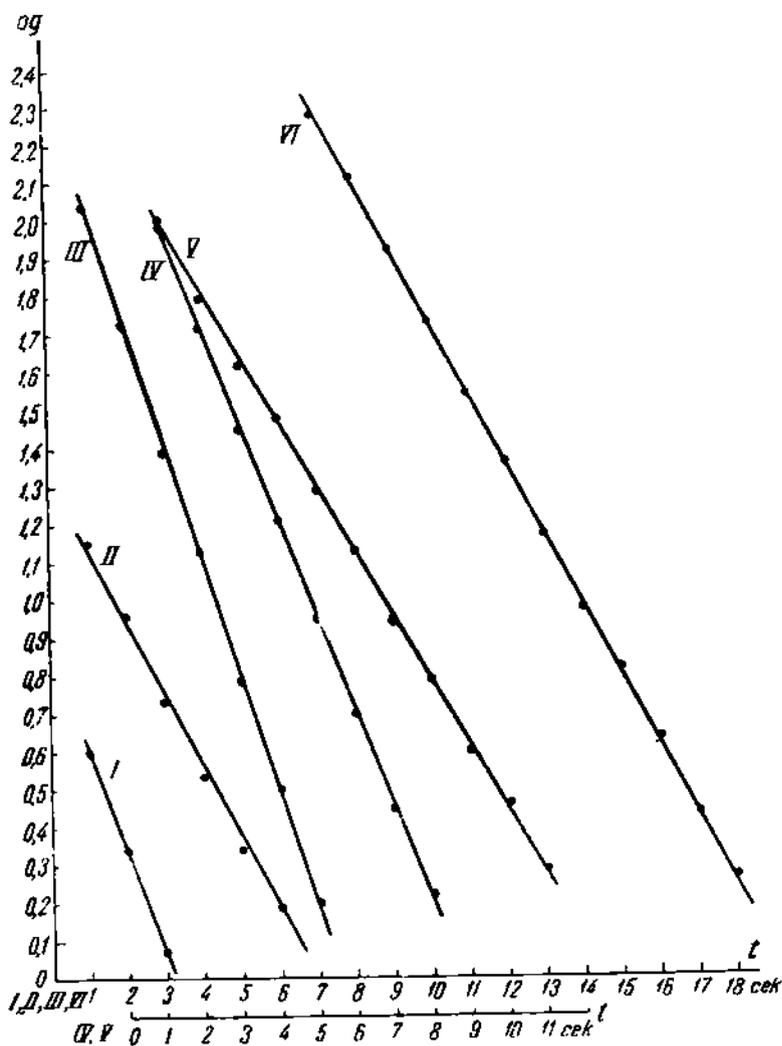


Рис. 1

расстоянии 20 см от поглощающей поверхности. Постоянство температуры во время измерений контролировалось терпарой медь — константан. Воспроизводимость результатов была вполне удовлетворительная. Для предотвращения образования инея на излучающей поверхности в установку ставились поглотители влаги. Попадание на фотоэлемент во время измерений какого-нибудь иного света, кроме света излучающей поверхности, было исключено.

3. Типичные серии для всех исследованных веществ представлены на рис. 1 в координатах  $\log I - t$ . Здесь  $I$  — относительная интенсивность в делениях шкалы,  $t$  — время в секундах после прекращения возбуждения.

Из рис. 1 следует, что затухание фосфоресценции щавелевой (I), адипиновой (II), азелаиновой (III), малоновой (IV), себациновой (V) и

янтарной (VI) кислот, при температуре жидкого кислорода, строго следует экспоненциальному закону:

$$I = I_0 e^{-t/\tau} \quad (1)$$

где  $\tau$  — среднее статистическое время существования возбужденной молекулы. На основании известного соотношения

$$L_0 = I_0 / \alpha \quad (2)$$

вычислена запасенная световая сумма.  $I_0$  и  $\alpha = 1/\tau$  (показатель затухания) определены по кривым затухания.

Результаты сведены в табл. 1. Здесь же помещены некоторые физические свойства исследованных кислот <sup>(9)</sup>.

Измерения для янтарной кислоты, при данной интенсивности возбуждения, можно было начинать только с 7-й секунды (на 6-й секунде отклонение выходит за пределы шкалы) и продолжать до 18-й секунды. Ход кривой затухания янтарной кислоты для более ранних стадий был изучен отдельно, при меньшей интенсивности возбуждения (расстояние от лампы 45 см). Закон затухания остался строго экспоненциальным, но показатель затухания несколько уменьшился ( $\alpha = 0,415$ ), что, вероятно, можно объяснить меньшим числом молекул в фосфоресцентном состоянии в момент прекращения возбуждения. Это предположение оправдывается тем, что при прежних условиях возбуждения, но при подключении соответствующего шунта к гальванометру, снятые кривые затухания дали тот же показатель  $\alpha = 0,452$  и на ранних стадиях отсвечивания.

Предварительные измерения показали, что повышение температуры, не меняя характера затухания, ведет к уменьшению  $\tau$ . Так, для янтарной кислоты при  $+15^\circ \alpha = 0,87$ . Интенсивность фосфоресценции янтарной кислоты при комнатной температуре значительно больше, чем у адипиновой и щавелевой при температуре жидкого кислорода. Вообще, как видно из табл. 1, янтарная кислота занимает особое положение среди прочих дикарбоновых кислот как по цвету, яркости, так и по запасенной световой сумме, превышающей в десятки раз световые суммы остальных кислот. Возможно, что это объясняется смещением максимума поглощения для янтарной кислоты в сторону более коротких длин волн и главная роль в ее возбуж-

Таблица 1

Кривая	Кислота	Химическая формула	$\alpha$	$\tau$	$I_0$	$L_0$	Т. пл.	Раств. в 100 в.с. ч. воды при 20°	Цвет свечения
I	Щавелевая	COOH · COOH · 2H <sub>2</sub> O	0,6	1,7	7,41	12,3	189,5°	8,6	Белесовато-голубой
IV	Малоновая	COOH · CH <sub>2</sub> · COOH	0,58	1,73	170	293	133	73,5	Голубовато-зеленый
VI	Янтарная	COOH · (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> · COOH	0,425	2,35	3975	9352	183	5,8	Фиолетовый
II	Адипиновая	COOH · (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> · COOH	0,4	2,5	21,4	53,5	153	1,5	Голубой
III	Азелаиновая	COOH · (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> · COOH	0,7	1,43	219	313	108	0,24	Голубовато-зеленый
V	Себадиновая	COOH · (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> · COOH	0,38	2,63	148	380	134,5	0,1	Светлозеленый

дени принадлежит резонансной линии ртути (253,7 м $\mu$ ), относительная интенсивность которой по Н. Рилю<sup>(10)</sup> приблизительно в 15 раз больше таковой для линии 365 м $\mu$ .

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы.

1. Свечение исследованных шести дикарбоновых кислот, согласно классификации С. И. Вавилова<sup>(11, 12)</sup>, можно отнести к разряду вынужденных процессов (вынужденные радиационные переходы из метастабильных состояний) или к более крупному классу „свечения дискретных центров“<sup>(13)</sup>, где излучателями являются молекулы или ионы в кристаллических решетках молекулярного типа.

2. Можно отметить некоторые особенности в изменении показателя затухания у отдельных кислот, связанные, по видимому, с химической структурой молекулы и ее физическими свойствами.

Так например, показатель затухания у кислот с четным числом углеродных атомов (у щавелевой 2, янтарной 4, адипиновой 6 и себациновой 10) последовательно убывает от 0,6 для щавелевой кислоты до 0,38 для себациновой с увеличением числа атомов углерода в молекуле, причем параллельно уменьшаются в той же последовательности: а) температуры плавления и б) растворимость в воде. Окончательный вывод делать рискованно из-за отсутствия данных о фосфоресценции корковой кислоты  $\text{COOH}\cdot(\text{CH}_2)_6\cdot\text{COOH}$ , молекула которой содержит 8 атомов углерода.

3. Аналогичная картина наблюдается и у кислот с нечетным числом атомов углерода в молекуле, но в обратном порядке. С увеличением нечетного числа атомов углерода показатель затухания возрастает.

4. Небезынтересно отметить, что у всех исследованных кислот отсутствуют двойные связи между углеродными атомами в молекуле (класс насыщенных дикарбоновых кислот).

Предварительные исследования некоторых насыщенных монокарбоновых кислот (муравьиная, уксусная, изомасляная и др.), а также ненасыщенных (олеиновая, элаидиновая), т. е. имеющих двойные связи между углеродными атомами, показывают, что фосфоресценция насыщенных монокарбоновых кислот значительно ярче и продолжительнее, чем ненасыщенных.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность Б. А. Пятницкому за руководство работой.

Горьковский инженерно-строительный институт  
им. В. П. Чкалова

Поступило  
1 X 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. Борисов, ЖРФХО, физ. отд., 37, в. 9, 249 (1905). <sup>2</sup> А. П. Поспелов, Фосфоресценция, Томск, 1914. <sup>3</sup> Handb. d. experimental Physik, 23, ч. 1, 556 (1928). <sup>4</sup> Б. А. Пятницкий, ЖЭТФ, 9, в. 3, 310 (1939); ДАН, 26, № 3 (1940). <sup>5</sup> J. Kowalski, Phys. Z., 12, 956 (1911). <sup>6</sup> H. König, Helvetica Physica, 8, No. 3, 505 (1935). <sup>7</sup> А. А. Ильина Изв. АН СССР, сер. физ., № 4 (1947). <sup>8</sup> Б. А. Пятницкий, ДАН, 57, № 8 (1947). <sup>9</sup> А. Голлеман, Курс органич. химии, 1938. <sup>10</sup> Н. Риль, Люминесценция, 1946, стр. 20. <sup>11</sup> S. I. Wawilow, Phys. Z. Sowietunion, 5, 369 (1934). <sup>12</sup> С. И. Вавилов, Изв. АН СССР, сер. физ., 9, № 4—5, 283 (1945). <sup>13</sup> В. Л. Левшин, там же, 9, № 4—5, 355 (1945).