

Б. А. ПЯТНИЦКИЙ

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ФОСФОРЕСЦЕНЦИЮ ФТАЛЕВОЙ И БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 9 VII 1949)

1. Интенсивная фосфоресценция фталевой кислоты $C_6H_4(COOH)_2$, а также бензойной кислоты C_6H_5COOH наблюдается при температуре жидкого кислорода (-183°)^(1,2). Свечение фталевой кислоты зелено-голубое, свечение бензойной — светлофиолетовое. С повышением температуры цветность свечения не меняется, но начальная интенсивность фосфоресценции I_{0T} и среднее время существования возбужденной молекулы $\tau = 1/\alpha$ уменьшается.

Повидимому, здесь имеет место только одна полоса фосфоресценции, интенсивность которой усиливается при низких температурах и падает до нуля при достаточно высоких. Таким образом, мы приходим к следующему представлению о механизме фосфоресценции бензойной и фталевой кислот.

Возбужденная при температуре жидкого кислорода молекула переходит в метастабильное состояние^(3,4), из которого она непосредственно (спонтанно) переходит в нормальное состояние с излучением фосфоресценции. Переход с метастабильного уровня на более высокий лабильный (флуоресцентный) уровень с последующим излучением второй полосы фосфоресценции, как это наблюдается при повышении температуры у твердых растворов красителей^(5,6,3), у кислот фталевой и бензойной, повидимому, отсутствует во всем интервале температур, в котором наблюдается их фосфоресценция.

Для фталевой и бензойной кислот при повышении температуры, наряду с излучательными спонтанными переходами, имеют место активированные переходы на такие колебательные уровни метастабильного состояния, с которых возможен переход на какую-то потенциальную кривую, соответствующую безизлучательной дезактивации молекулы^(7,8).

Энергия активации, потребная для таких безизлучательных переходов, может быть определена на основе соотношения

$$\alpha = \pi + q, \quad (1)$$

где α — вероятность дезактивации молекулы на метастабильном уровне при данной температуре, π — вероятность спонтанного перехода с метастабильного уровня на нормальный с излучением, q — вероятность безизлучательного перехода с метастабильного уровня на нормальный (вероятность тушения на метастабильном уровне).

Вероятность спонтанного перехода π принимается за величину постоянную, от температуры не зависящую⁽³⁾. Вероятность тушения на

$C_6H_4(COOH)_2$	$T, ^\circ K$	90	101	106	111	116	126	132	139	151
	I_{0T}	214	182	144	120	120	111	—	—	63
	α	1,01	1,00	1,02	1,01	1,06	1,07	1,12	—	1,15
C_6H_5COOH	I_{0T}	363	234	—	151	—	—	110	100	91
	α	0,47	0,50	—	0,48	—	—	0,49	0,47	0,48

метастабильном уровне q принимается пропорциональной фактору Больцмана (^{7,9})

$$q = q_0 e^{-E/kT}. \quad (2)$$

Из сопоставления (1) и (2) следует

$$\lg(\alpha - \pi) = \lg q_0 - \frac{E}{kT} \lg e, \quad (3)$$

откуда и может быть определена энергия тушения.

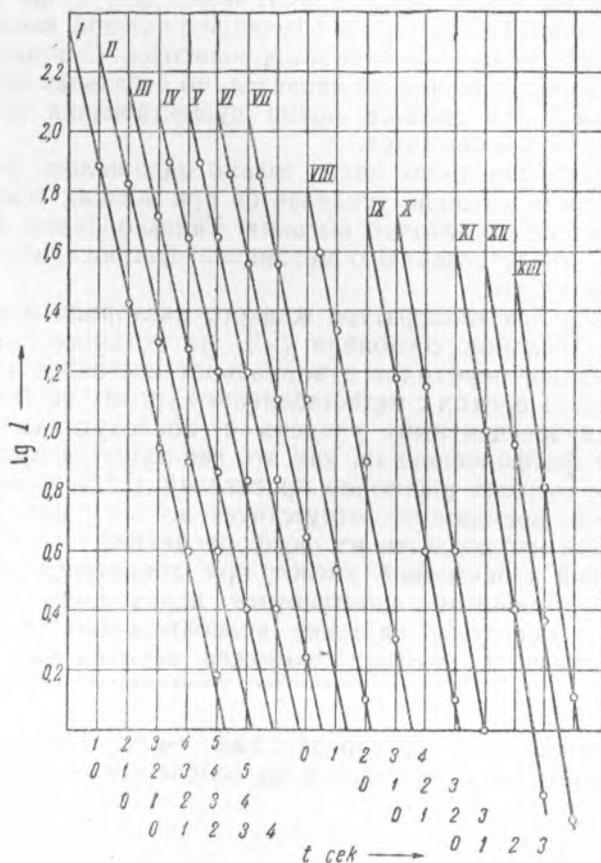


Рис. 1

2. Интенсивность фосфоресценции измерялась фотоэлектрически на установке, уже описанной ранее (¹⁰). Возбуждение велось кварцевой лампой ПРК-2 мощностью 375 вт в течение 5 сек. после установившегося режима. На рис. 1 приведены кривые затухания фосфоресцен-

165	174	182	195	205	216	226	233	250	262	266
—	50	—	—	—	—	41	39	—	32	—
—	1,24	—	1,32	—	—	1,40	1,44	—	1,63	—
85	—	85	—	68	—	—	54	44	22	15
0,48	—	0,54	—	0,57	0,61	—	0,65	0,75	0,83	0,93

ции фталевой кислоты в координатах $\lg I, t$ сек. при разных температурах от $T = 90^\circ\text{K}$ (I) до $T = 262^\circ\text{K}$ (XIII).

Повышение температуры происходило по мере испарения окружающего препарат жидкого кислорода. Температура измерялась термопарой медь — константан. Из кривых затухания (рис. 1) следует, что при всех температурах затухание фосфоресценции происходит по экспоненциальному закону

$$I = I_{0T} e^{-\alpha t}. \quad (4)$$

Найденные на рис. 1 параметры затухания фосфоресценции фталевой кислоты, а также определенные в одной из предыдущих работ (2)

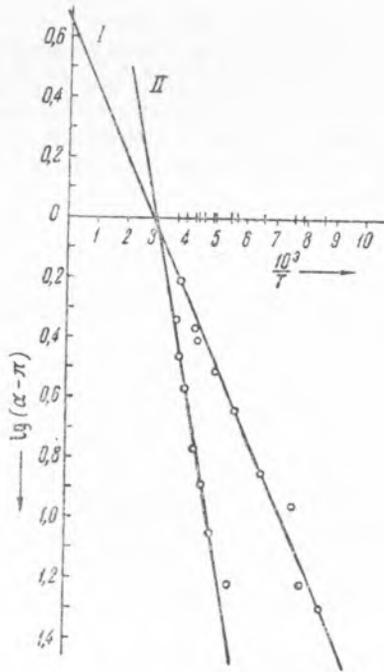


Рис. 2

параметры затухания фосфоресценции бензойной кислоты приведены в табл. 1. I_{0T} дано в миллиметрах шкалы гальванометра, отстоящей на 1 метр, $\alpha = 1/\tau$ сек.⁻¹.

Из табл. 1 видно, что для фталевой кислоты α остается величиной постоянной в интервале от $T = 90^\circ\text{K}$ до $T = 111^\circ\text{K}$, а для бензойной — в интервале от $T = 90^\circ\text{K}$ до $T = 165^\circ\text{K}$.

I_{0T} для обеих кислот уменьшается с повышением температуры*.

* Для фталевой кислоты наблюдается слабое свечение и при комнатной температуре

Откладывая по оси ординат $\lg(\alpha - \pi)$ (для фталевой кислоты $\pi = 0,01$, для бензойной $\pi = 0,48$), а по оси абсцисс $1/T$, получим графики I и II рис. 2, из которых следует, что $\lg(\alpha - \pi)$ соответствует зависимости (3), т. е. изменение $\alpha = 1/\tau$ с температурой описывается формулой

$$\alpha = \pi + q_0 e^{-E/kT}. \quad (5)$$

Из графиков рис. 2 находим следующие числовые значения: для фталевой кислоты $q_0 = 4,55$; $E/k = 524,6$; $E = 0,045$ эв (I); для бензойной кислоты $q_0 = 37,84$; $E/k = 1235$; $E = 0,100$ эв (II).

Интересно отметить, что для фталевой кислоты энергия тушения E приблизительно в два раза меньше, чем для бензойной, т. е. обратно пропорциональна числу карбоксильных групп в кольце бензола. Другими словами, замещение двух атомов водорода в кольце бензола карбоксильной группой уменьшает энергию тушения в 2 раза по сравнению с ее значением при замещении этой группой одного атома водорода.

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

Поступило
22 VI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Пятницкий, ДАН, 57, № 8 (1947). ² Б. А. Пятницкий, ДАН, 62, № 1 (1948). ³ А. Jablonski, Zs. f. Phys., 94, 38 (1935). ⁴ А. Н. Теренин, ЖФХ, 18, в. 1—2 (1944). ⁵ С. И. Вавилов и В. Л. Левшин, Zs. f. Phys., 35, 920 (1926). ⁶ G. N. Lewis, D. Lipkin and T. T. Magee, Journ. Am. Chem. Soc., 63, 3005 (1941). ⁷ Б. Л. Свешников, Изв. АН СССР, сер. физ., 13, № 1 (1949). ⁸ А. В. Карякин и А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, сер. физ., 13, № 1 (1949). ⁹ R. Gerney and N. Mott, Trans. Farad. Soc., 35, 69 (1939). ¹⁰ Б. А. Пятницкий, ДАН, 64, № 6 (1949).