

Б. А. ПЯТНИЦКИЙ и Т. П. ВИНУКUROVA

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ФОСФОРЕСЦЕНЦИЮ ДИФЕНИЛА

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 18 VII 1949)

1. Ароматические соединения, как и многие другие органические соединения, ярко фосфоресцируют при низких температурах (1^{-3}). Затухание фосфоресценции со временем следует экспоненциальному закону, причем показатель затухания α и другие параметры зависят от молекулярной структуры ($2,3$).

Причина послесвечения заключается в образовании метастабильного состояния молекулы ($4,5$). Повышение температуры укорачивает среднее время существования возбужденной молекулы τ и уменьшает начальную интенсивность свечения до полного прекращения послесвечения (6).

Фосфоресценция дифенила ($C_6H_5-C_6H_5$) нами исследовалась в интервале температур от $T = 90^\circ K$ до $T = 130^\circ K$. Яркая светозеленая фосфоресценция дифенила при $T = 90^\circ K$ по мере повышения температуры ослабевает в яркости, но цветность свечения не меняется.

Для измерений интенсивности применялся селеновый фотоэлемент ФЭД чувствительностью $300 \mu A / \text{лм}$.

Возбуждение велось кварцевой лампой АРК-4 мощностью 225 вт в течение 5 сек. после установившегося режима. Методика измерений и установка описаны в предыдущих работах одного из авторов (2).

Температура повышалась по мере испарения жидкого кислорода, окружавшего дифенил, и измерялась термопарой медь — константан.

2. Из кривых затухания (рис. 1), снятых при разных температурах, следует, что затухание дифенила происходит по экспоненциальному закону

$$I = I_{0T} e^{-\alpha T^t} \quad (1)$$

Значения $\alpha = \frac{1}{\tau}$ сек. $^{-1}$ и I_{0T} мм шкалы гальванометра, отстоящей на 1 м, при разных температурах представлены в табл. 1.

Таблица 1

	К р и в ы е										
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
$T^\circ K$	90	113	114	117	119	122	123	124	126	127	130
α_T	0,35	0,35	0,37	0,38	0,44	0,47	0,49	0,50	0,53	0,57	0,62
I_{0T}	94	93	79,5	64,7	57,6	45,8	40,8	32,4	28,2	27	21

Из табл. 1 видно, что в интервале температур $T = 90^\circ \text{K} - T = 113^\circ \text{K}$ α остается величиной постоянной, а потом увеличивается. Допустим, что среднее время существования возбужденной молекулы τ определяется двумя видами переходов электронов к нормальному уровню:

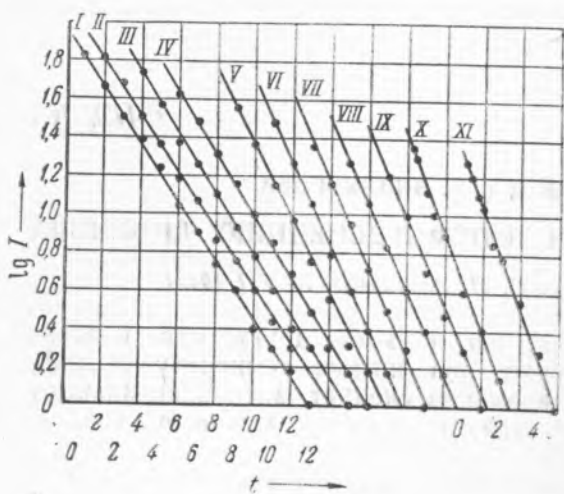


Рис. 1

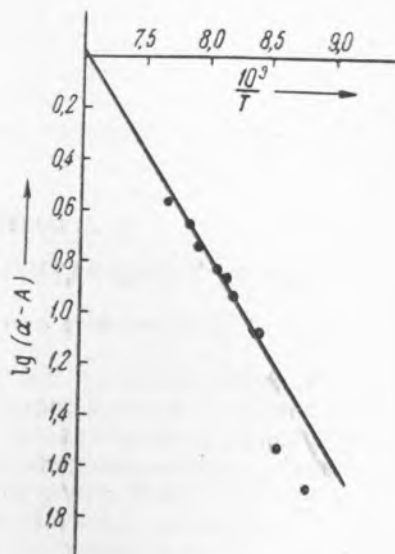


Рис. 2

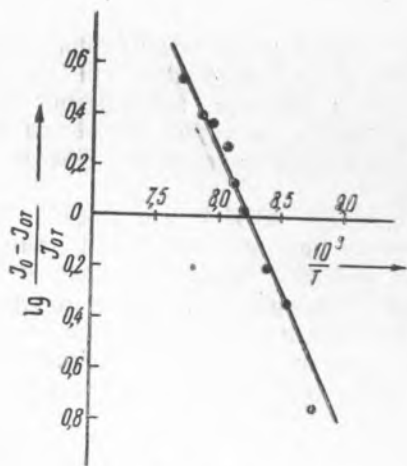


Рис. 3

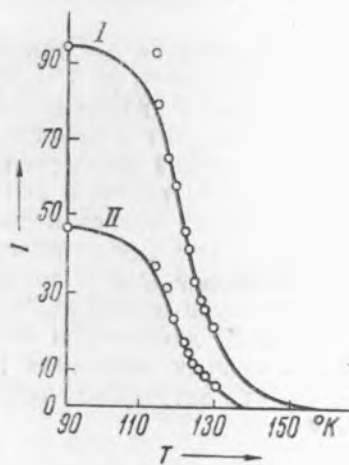


Рис. 4

1) спонтанными переходами с метастабильного уровня непосредственно на нормальный, сопровождающимися излучением фосфоресценции;

2) активированными переходами, не сопровождающимися излучением, при которых энергия освобождающихся с метастабильного уровня электронов переходит в тепловую.

Тогда зависимость α_T и I_{0T} от температуры должна следовать формулам вида (²⁻⁹):

$$\alpha_T = A + B_0 e^{-\omega/kT}, \quad (2)$$

$$I_{0T} = \frac{I_0}{1 + C e^{-\omega/kT}}. \quad (3)$$

Из рис. 2 и 3, построенных на основе значений α_T и I_{0T} , взятых из табл. 1, при $A = 0,35$, $I_0 = 94$, следует, что к фосфоресценции дифенила действительно применимы формулы (2) и (3).

Из рис. 2 найдено $w \cong 0,16$ эв, $B_0 = 3483 \cdot 10^2$. Из рис. 3 $w \cong 0,21$ эв, $C = 6887 \cdot 10^5$.

На рис. 4 приведено сравнение теоретических кривых с экспериментальными значениями. Кривая I построена по формуле (3). Кривая I' — по формуле

$$I_{IT} = \frac{I_0 e^{-\alpha T^t}}{1 + C e^{-w/kT}} \quad (4)$$

для $t = 2$ сек., причем значения α_T вычислены по формуле (2).

Из изложенного следует, что механизм фосфоресценции дифенила в интервале температур $T = 90^\circ \text{K} - T = 130^\circ \text{K}$ в основных чертах сводится к следующему: спонтанные переходы электронов с метастабильного уровня на нормальный с излучением сопровождаются безизлучательными переходами, вероятность которых $B_0 e^{-w/kT}$, увеличиваясь с температурой, определяется величиной энергии тушения $w \cong 0,2$ эв.

Горьковский государственный
педагогический институт
им. А. М. Горького

Поступило
2 VI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Борисов, ЖРФХО, ч. физ., 37, 9, 249 (1905). ² Б. А. Пятницкий ДАН, 57, № 8 (1947); 64, № 6 (1949). ³ А. П. Вишневский, ДАН, 63, № 5 (1948). ⁴ А. Jablonski, Z. f. Phys., 94, 38 (1935). ⁵ А. Н. Теренин, Acta Physicochim. URSS, 18, 210 (1943); ЖФХ, 18, 1—2 (1944). ⁶ Б. А. Пятницкий, ДАН, 62, № 1 (1948). ⁷ N. F. Mott, Proc. Roy. Soc., 167, 384 (1938). ⁸ R. Gerney and N. Mott, Trans. Farad. Soc., 35, 69 (1939). ⁹ В. А. Ястребов, Тр. ФИАН, 3, 2, 121 (1945).