

Б. А. ПЯТНИЦКИЙ

О ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ БЕНЗОЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ЖИДКОГО КИСЛОРОДА.

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 7 I 1940)

1. Бензольные углеводороды, так же как и другие ароматические соединения ⁽¹⁾, фосфоресцируют при температуре жидкого кислорода. Исследование спектров *o*-, *m*-, *p*-ксилолов и бензола при температурах жидкого кислорода и жидкого водорода показывает усиление интенсивности полос фосфоресценции с понижением температуры, причем существенным фактором для фосфоресценции является переход вещества в кристаллическое состояние ⁽²⁾. Усиление фосфоресценции наблюдается также при переходе от чистых веществ к твердым алкогольным растворам (рис. 1). Здесь сказывается влияние окружающей среды ⁽³⁾. Спектры фосфоресценции бензольных углеводородов и бензола в твердых алкогольных растворах при температуре жидкого кислорода содержат интенсивные полосы в ультрафиолетовой и фиолетовой областях спектра ^(4, 5). Причиной фосфоресценции ароматических соединений при низких температурах является образование метастабильного состояния молекулы, в которое она переходит после возбуждения ^(6, 7). Переход из возбужденного состояния в метастабильное делается более вероятным в присутствии парамагнитных веществ и в условиях среды, способной вступать в водородную связь с молекулой ароматического соединения ⁽⁸⁾.

Как впервые показал акад. А. Н. Теренин, метастабильное состояние есть триплетное состояние, свойственное бензольному ядру всех ароматических соединений. Большая длительность метастабильного состояния и послесвечение обусловлены запретами триплет-синглетной интеркомбинации и симметрии ⁽⁸⁾. Длительность метастабильного состояния уменьшается с повышением температуры ⁽⁹⁾. Квантово-механические расчеты ⁽¹⁰⁾ дают для бензола три триплетных уровня различных классов симметрии, а именно: ${}^3B_{2u}$ — 3 эв, ${}^3E^-_u$ 2,2 эв, ${}^3B_{1u}$ — 1,5 эв.

Для фосфоресценции бензола экспериментально доказан ⁽⁵⁾ метастабильный уровень ${}^3B_{2u}$ на высоте $\sim 3,5$ эв. Схема уровней, рассчитанная для молекул бензола, сохраняет свое значение для его производных, хотя и возможны некоторые изменения в высоте расположения уровней ^(5, 11). В настоящей работе показано влияние химической структуры и окружающей среды (твердый алкогольный раствор) на метастабильное состояние молекул бензольных углеводородов.

2. Интенсивность фосфоресценции измерялась фотоэлектрически на уже описанной ⁽¹⁾ установке. Возбуждение велось кварцевой лампой ПРК-2 мощностью 375 вт в течение 5 сек. Исследовано затухание фосфоресценции следующих бензольных углеводородов: *o*-ксилол (I), цимол (II), толуол (III), *p*-ксилол (IV), этилбензол (V) в форме чистых веществ ⁽¹⁾ и твердых алкогольных растворов ⁽²⁾ *. Из рис. 1 следует, что

* Спирт применялся очищенный, доведенный до абсолютного алкоголя ⁽¹²⁾.

затухание фосфоресценции бензольных углеводородов как чистых веществ, так и твердых алкогольных растворов при температуре жидкого кислорода следует экспоненциальному закону

$$I = I_0 e^{-\alpha t},$$

где I — интенсивность, измеряемая в мм шкалы гальванометра, отстоящей на 1 м; $\alpha = \frac{1}{\tau}$ сек.⁻¹ — вероятность перехода с метастабильного уровня к нормальному; τ сек. — среднее время существования молекулы

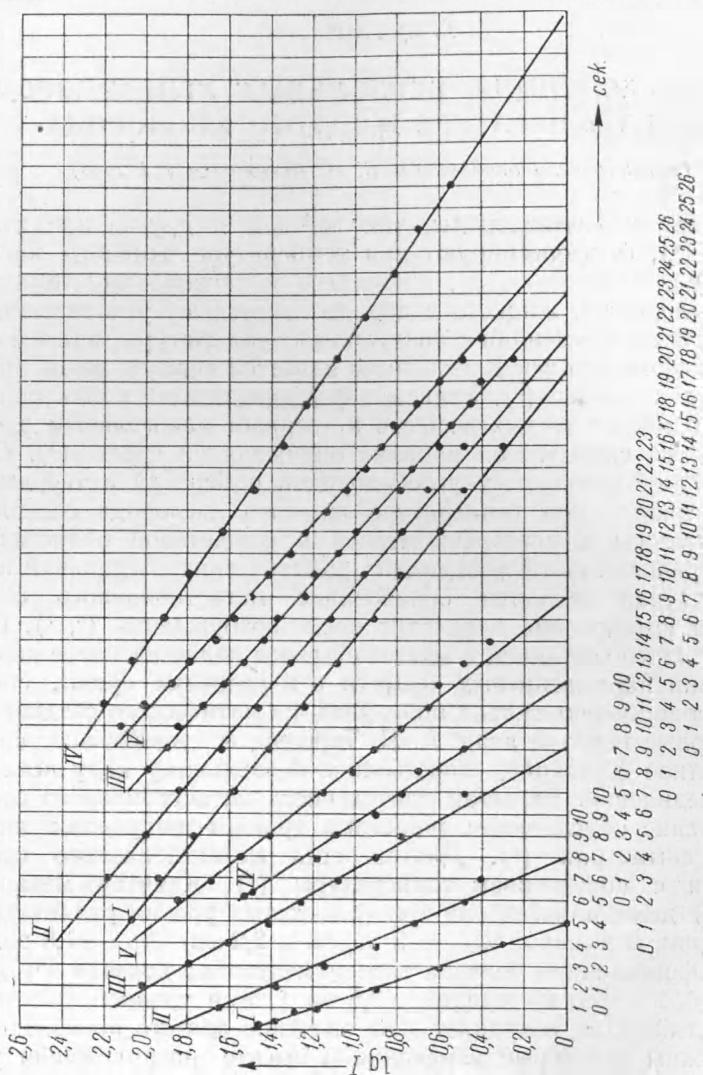


Рис. 1

в метастабильном состоянии; $I_0/a = L_0$ — аккумулярованная световая сумма.

Найденные величины приведены в табл. 1.

Анализ кривых затухания и данных табл. 1 приводят к следующим выводам.

1. Затухание фосфоресценции бензольных углеводородов следует экспоненциальному закону.

2. Число и положение алкилов в кольце бензола влияют на метастабильное состояние молекулы. Это влияние сильнее для чистых веществ, чем для твердых алкогольных растворов.

Таблица 1

Кривая	Вещество	Структурная формула	Чистые вещества						0,05 М спиртовые растворы					
			α	τ_1 сек.	L_0	цвет свечения	состояние при -183°	α	τ_1 сек.	L_0	цвет свечения	высота метастабильного уровня, эВ	состояние при -183°	
I	o-ксилол	<chem>CN(C)C1=CC=CC=C1</chem>	0,69	1,45	46	Светлофиолетовый	Молочно-белая масса	0,19	5,26	728	Фиолетовый	3,44	Прозрачная масса	
II	Цимол	<chem>CN(C)C1=CC=CC=C1</chem>	0,54	1,85	142	Зелено-голубой	Прозрачная масса	0,20	5,00	1321	"	3,45	То же	
III	Толуол	<chem>CN(C)C1=CC=CC=C1</chem>	0,41	2,44	341	Голубой	Молочно-белая масса	0,21	4,76	559	"	3,52	"	
IV	m-ксилол	<chem>CN(C)C1=CC=CC=C1</chem>	0,35	2,86	101	Светлозеленый	То же	0,16	6,25	1270	"	3,43	"	
V	Этилбензол	<chem>CN(C)C1=CC=CC=C1</chem>	0,30	3,33	388	Зелено-голубой	Прозрачная масса	0,21	4,76	660	"	3,53	"	

3. Замещение второго атома водорода метилом (CH_3) в орто- и пара-положениях и пропилом (C_3H_7) в пара-положении уменьшает интенсивность фосфоресценции и аккумулированную световую сумму для чистых веществ и увеличивает для твердых алкогольных растворов (ксилолы и цимол по сравнению с толуолом).

4. Среднее время пребывания молекулы в метастабильном состоянии уменьшается при орто-замещении метилом и пара-замещении пропилом и увеличивается при пара-замещении метилом для чистых веществ, а для твердых алкогольных растворов при всех замещениях увеличивается незначительно (почти постоянно) (ксилолы и цимол по сравнению с толуолом).

5. Пара-положение замещающих водород групп в кольце бензола более благоприятствует фосфоресценции, чем орто-положение (*n*-ксилол и цимол по сравнению с *o*-ксилолом).

6. Замещение атома водорода этилом (C_2H_5) в кольце бензола более благоприятствует фосфоресценции, чем замещение метилом (CH_3) (этилбензол по сравнению с толуолом).

7. Двухзамещенные бензольные углеводороды в чистом виде фосфоресцируют слабее однозамещенных, а в твердых алкогольных растворах сильнее (*o*-ксилол, *n*-ксилол, цимол по сравнению с толуолом и этилбензолом).

8. Цвет свечения изменяется с изменением структуры молекулы у чистых веществ и остается неизменным у твердых алкогольных растворов.

Из сравнения фосфоресценции чистых веществ и твердых алкогольных растворов мы приходим также к некоторым выводам, характеризующим влияние окружающей среды на фосфоресценцию бензольных углеводородов.

1. Переход молекул бензольных углеводородов в твердый алкогольный раствор существенно влияет на их метастабильное состояние.

2. Среднее время существования молекулы в метастабильном состоянии значительно увеличивается и принимает почти постоянное значение ($\tau \approx 5$ сек.) для всех молекул независимо от их химической структуры*.

3. Интенсивность свечения и аккумулированная световая сумма особенно значительно увеличиваются у двухзамещенных углеводородов.

4. Высота метастабильного уровня принимает почти одно и то же значение у всех молекул независимо от их химической структуры**.

Приношу благодарность О. Г. Зиновьевой, предоставившей для настоящей статьи снятые ею кривые затухания фосфоресценции бензольных углеводородов в твердых алкогольных растворах.

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

Поступило
25 XI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Пятницкий, ДАН, 57, № 8 (1947); 64, № 6 (1949). ² A. Kronenberger, Zs. f. Phys., 63, 494 (1930). ³ А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, сер. физ., 9, № 4—5 (1945). ⁴ J. Kowalski, Phys. Zs., 12, 956 (1911). ⁵ П. П. Дикун и Б. Я. Свешников, ДАН, 65, № 5 (1949); 65, № 6 (1949). ⁶ A. Jablonski, Zs. f. Phys., 94, 38 (1935). ⁷ G. N. Lewis, D. Lipkin and T. T. Magel, Journ. Am. Chem. Soc., 63, 3005 (1941). ⁸ А. Н. Теренин, Acta phys.-chim. URSS, 18, 210 (1943); ЖФХ, 18, 1—2 (1944). ⁹ Б. А. Пятницкий, ДАН, 62, № 1 (1948); 68, № 2 (1949); 68, № 3 (1949). ¹⁰ A. Sklar, Rev. Mod. Phys., 14, 232 (1942). ¹¹ А. В. Карякин и Я. П. Калениченко, ДАН, 66, № 2 (1949). ¹² Р. Вейгер, Оптические методы химии, 1939.

* Незначительное отступление у *n*-ксилола.

** Высота метастабильного уровня нами вычислена по наиболее коротковолновым максимумам в спектрах твердых алкогольных растворов бензольных углеводородов (4).