

УДК 539.196:536.429.1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. А. ГАЛАШИН, А. В. ФЕСЕНКО

К ЗАВИСИМОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ОТ ПЛОТНОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 14 X 1971)

При исследовании явлений фотостимулированного зарождения новой фазы удалось обнаружить необычное влияние электронных возбуждений на температуру плавления некоторых молекулярных кристаллов, а следовательно, на энергию кристаллической решетки. На примере фотоизомера антрацена было показано, что температуру плавления кристаллов можно менять непрерывно в широких пределах (250—320° С) в зависимости от интенсивности возбуждающего пучка ультрафиолетового излучения с длиной волны 365 мк (¹).

В настоящей работе нами детально изучены зависимости температуры плавления кристаллов фотоизомеров акридина, 9-метилантрацена и антрацена от интенсивности падающего ультрафиолетового излучения. В качестве источника излучения использо-

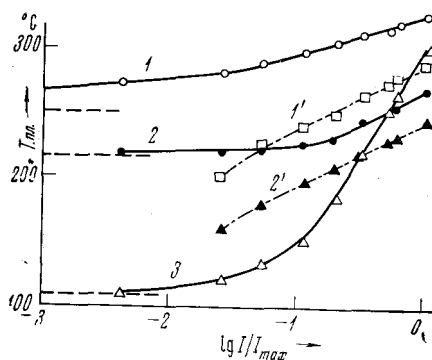


Рис. 1. Зависимости температур плавления (1, 2, 3) и спонтанной кристаллизации (1', 2') от интенсивности возбуждения для антрацена (1, 1'), 9-метилантрацена (2, 2'), акридина (3)

валась точечная ртутная лампа сверхвысокого давления НВО-100, дающая интенсивную линию λ 365 мк. Излучение лампы фокусировалось светосильной кварцевой оптикой на термостатик микроскопа системы Кюфлер, на поверхность которого помещались исследуемые вещества. Диаметр светового пятна составлял $\sim 0,3$ мм, а максимальная плотность излучения — $I \simeq 10^{20}$ фотон $\cdot$ см⁻² $\cdot$ сек⁻¹ за фильтром для выделения линий ртутного спектра (λ 365 мк).

Ослабление светового пучка достигалось при помощи набора нейтральных светофильтров с оптическими плотностями, установленными для λ 365 мк. Исследуемые вещества помещались в запаянные стеклянные капилляры, тщательно эвакуированные для устранения влияния атмосферных газов. Капилляры могли термостатироваться при температурах от 50 до 350° С. Полученные зависимости температуры плавления кристаллов от интенсивности возбуждения изображены на рис. 1. Из полученных данных видно, что экспериментальные точки в довольно широком интервале значений интенсивности хорошо ложатся на кривую вида $T = A + B \lg I / I_{max}$, где T — температура плавления кристалла в пучке возбуждающего излучения с интенсивностью I , A и B — константы. При уменьшении интенсивности зависимость $T(I)$ переходит в квадратичную и кривые приближаются к значению обычной «темновой» температуры плавления соответствующего вещества. Такая экстраполяция к $I = 0$ позволила, по-ви-

димо, установить, что температура плавления кристаллов антрацена, 9-метилантрацена и акридина в пучке ультрафиолетового излучения с длиной волны 365 мк может быть изменена в широких пределах (до 250—320° С) в зависимости от интенсивности возбуждающего излучения. При уменьшении интенсивности излучения температура плавления кристаллов приближается к значению обычной «темновой» температуры плавления соответствующего вещества. Такая экстраполяция к $I = 0$ позволила, по-ви-

димому, впервые однозначно определить температуру плавления диантрацена, которая оказалась равной $250,2 \pm 0,5^\circ$ (см. рис. 2).

Перед обсуждением полученных результатов необходимо уточнить, что в данном случае следует понимать под температурой плавления и в каком приближении определяются термодинамические функции для кристалла, находящегося под возбуждением.

Кристалл или расплав, в которых непрерывно происходят процессы поглощения, превращения и деградации энергии возбуждения представляют собой системы, находящиеся в стационарном, но отнюдь не в равновесном состоянии. Однако в связи с тем, что время жизни даже самых короткоживущих возбуждений ($\tau \sim 10^{-8}$ сек.) значительно превышает длительность процессов поглощения и превращения энергии ($\tau \sim 10^{-12}$ сек.), в системе очень быстро устанавливается концентрация возбуждений, не зависящая от времени. Рассматривая нашу систему как квазиравновесную, состоящую из смеси молекул в основном и возбужденном состояниях, можно определять все термодинамические величины без учета процессов поглощения, превращения и деградации энергии, считая, что концентрация возбуждений постоянна и их существование присуще самой системе.

Полученные в работе данные позволяют сделать важный вывод, что появление в кристалле возбуждений приводит к увеличению энергии кристаллической решетки. Полученные кривые, по существу, определяют зависимость дополнительной энергии связи решетки ΔE от интенсивности возбуждения. Например, в случае акридина доступное увеличение энергии связи равно $\Delta E \simeq 0,5E$ (E — энергия связи решетки), т. е. при $I = I_{\max} = 10^{20}$ фотон·см⁻²·сек⁻¹ прочность решетки акридина увеличивается в полтора раза. Столь заметное изменение энергии связи может быть вызвано несколькими причинами. Во-первых, увеличением энергии взаимодействия, обусловленной деформацией возбужденных молекул и соответствующим изменением величины интеграла перекрытия; и, во-вторых, появлением в кристаллах и расплавах под действием света почти свободных зарядов, что может привести к значительному изменению термодинамических свойств системы расплав — кристалл. То, что под действием у.-ф. излучения в исследованных нами кристаллах возникают свободные носители тока, было показано в многочисленных работах (см., например, (2⁻⁴)).

Выяснение детального механизма влияния возбуждений на температуру плавления молекулярных кристаллов требует проведения дальнейших исследований в этой области. Обнаруженная нами возможность непрерывного изменения в широких пределах температуры плавления подобных «эксикристаллов» позволяет легко получить некоторые термодинамические зависимости, недоступные изучению в обычных условиях. В качестве примера мы рассмотрим зависимость критического переохлаждения расплава от температуры.

В обычных условиях для получения этой зависимости необходимо иметь большое число разнообразных веществ с резко различными точками плавления (5). При этом возникают большие трудности точного определения искомой зависимости в силу влияния ряда побочных факторов, таких

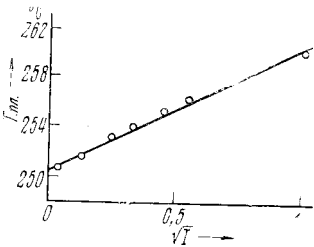


Рис 2. Изменение температуры плавления кристалла антрацена при малой интенсивности и экстраполяции к $I = 0$ (I — в условных безразмерных единицах)

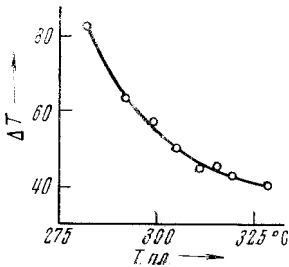


Рис. 3. Зависимость критического переохлаждения антрацена ΔT от температуры

как различная химическая природа исследуемых веществ, присутствие разнообразных примесных частиц неконтролируемого состава и т. п. В нашем случае зависимость критического переохлаждения от абсолютной температуры переохлажденной системы может быть получена на примере одной и той же системы, без изменения условий проведения эксперимента, кроме, естественно, плотности возбуждений.

Полученные зависимости для расплавов антрацена и 9-метилантрацена приведены на рис. 1. Они свидетельствуют о необычной для подобных экспериментов воспроизводимости результатов. В соответствии с классической теорией зародышеобразования величина критического переохлаждения увеличивается с понижением абсолютной температуры (рис. 3).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
7 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. А. Галашин, С. С. Дорофеев, Докл. на симпозиуме по механизму и кинетике кристаллизации, октябрь, 1968, сборн. Механизм и кинетика кристаллизации, Минск, 1969. ² А. Т. Вартапян, И. А. Карпович, ДАН, 113, 1020 (1957). ³ R. G. Kerper, Phys. Rev., 119, 1226 (1960). ⁴ J. L. Katz, J. Chem. Phys., 39, 1483 (1963). ⁵ K. A. Jackson, Ind. Eng. Chem., 57, 28 (1965).