

Влияние температуры на миграционно-ускоренное тушение фосфоресценции нафталина в стеклообразном толуоле

© О.И. Куликова, М.И. Дерябин, И.В. Гаджиалиева

Ставропольский государственный университет,
355009 Ставрополь, Россия

E-mail: o_kulikova@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 28 августа 2006 г.)

Исследована температурная зависимость эффективности миграционно-ускоренного тушения триплетных возбуждений нафталина молекулами кислорода в необезгаженном стеклообразном растворе толуола. Экспериментально установлена зависимость константы скорости миграционно-ускоренного тушения от температуры и определена энергия активации данного процесса. Показано, что причиной роста этого вида тушения с увеличением температуры является обратная миграция, т.е. увеличение вероятности передачи возбуждений в процессе их миграции на более высокорасположенные энергетические уровни нафталина в пределах их статистического разброса.

PACS: 78.55.-m, 78.55.Qr

1. Введение

В работе [1] исследовалась зависимость эффективности миграционно-ускоренных триплетных возбуждений кислородом нафталина от его концентрации в стеклообразном толуоле при 77 К. Для этого изучалась концентрационная зависимость интенсивности и времени затухания фосфоресценции нафталина для необезгаженного и обезгаженного растворов. Было показано, что существенный вклад в тушение фосфоресценции необезгаженных стеклообразных растворов органических соединений при 77 К может вносить миграционно-ускоренное тушение триплетных возбуждений кислородом. Этот вид тушения заметно влияет на параметры фосфоресценции примесных центров, когда время жизни их триплетных возбуждений больше времени поиска ими молекул тушителя [2]. В [1] показано, что при 77 К для нафталина в стеклообразном толуоле это условие выполняется, когда среднее расстояние между молекулами не превышает 15 Å. Такое среднее межмолекулярное расстояние в стеклообразном толуоле при 77 К соответствует концентрации раствора при комнатной температуре 0.3 М. В работе [3] исследовалось влияние температуры на миграцию энергии по триплетным уровням бензофенона в полиметилметакрилате. Для этого использовался метод захвата возбуждений ловушками [4], в качестве которых выступали молекулы 1-бромнафталина. Было установлено, что вероятность захвата возбуждения ловушкой зависит как от концентрации бензофенона, так и от температуры. Целью настоящей работы было изучение закономерностей влияния температуры на эффективность миграционно-ускоренного тушения фосфоресценции примесных центров кислородом в необезгаженных стеклообразных растворах органических соединений.

2. Методика эксперимента

В качестве объекта исследования были выбраны растворы нафталина в стеклообразном толуоле трех кон-

центраций: 0.1, 0.3 и 0.4 М. При концентрации 0.1 М среднее расстояние между молекулами нафталина больше радиуса обменных взаимодействий и, следовательно, миграция по триплетным уровням отсутствует. Для концентраций раствора 0.3 и 0.4 М это расстояние не превышает радиуса обменных взаимодействий и миграция возбуждений по триплетным уровням существует [1]. Нафталин обладает сравнительно большим временем жизни молекул в триплетном состоянии в стеклообразных растворителях (около 2.4 с при 77 К в отсутствие тушения). Это обстоятельство позволяло переводить в триплетное состояние до 30% молекул в стационарном режиме. Кроме того, оно обеспечивало реализацию условия, при котором время поиска возбуждением тушителя соизмеримо с его временем жизни. Следовательно, миграционно-ускоренное тушение должно наблюдаться при меньших концентрациях, чем для бензофенона в работе [1], поскольку его время жизни на два порядка меньше при 77 К.

В качестве экспериментальных методов наряду со спектральными использовались кинетические методы исследования. Кинетические методы позволяли определять константу скорости миграционно-ускоренного тушения триплетных возбуждений нафталина кислородом при различных температурах. В свою очередь, полученная зависимость константы скорости миграционно-ускоренного тушения от температуры позволяла вычислить энергию активации процесса.

Измерения проводились на спектрофлуориметрической установке, подробное описание которой приведено в [1].

3. Результаты и их обсуждение

При малых концентрациях (0.1 М) обезгаживание раствора не влияет на температурную зависимость относительной интенсивности (рис. 1, *a*) и длительности процесса затухания фосфоресценции (рис. 1, *b*). Как

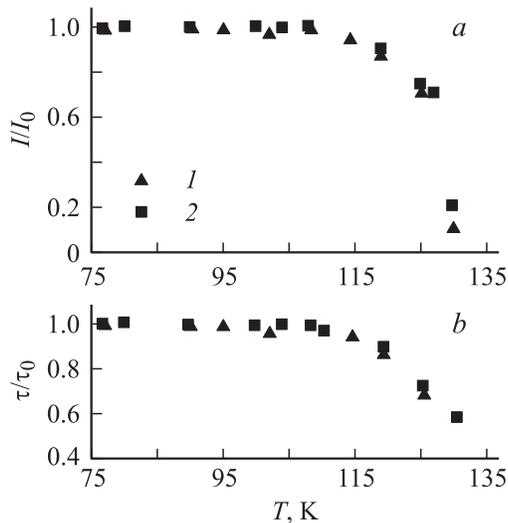


Рис. 1. Температурная зависимость относительной интенсивности (а) и относительной длительности (б) фосфоресценции нафталина в толуоле при концентрации $C = 0.1 \text{ M}$. 1 — необезгаженный, 2 — обезгаженный раствор.

видно из рис. 1 в интервале температур от 77 до 110 К интенсивность и время затухания практически не изменяются. При дальнейшем повышении температуры происходит тушение фосфоресценции, обусловленное динамическими процессами, предшествующими фазовому переходу стекло-кристалл в толуоле. В этой области изменение I/I_0 опережает изменение τ/τ_0 . По-видимому, это обстоятельство связано с тем, что на время затухания фосфоресценции влияет только изменение параметров триплетного состояния, а интенсивность фосфоресценции уменьшается еще и за счет тушения синглетных возбуждений [5].

Характер температурной зависимости I/I_0 и τ/τ_0 при концентрациях растворов 0.3 М и более для необезгаженного раствора (рис. 2) заметно отличается от соответствующих зависимостей, представленных на рис. 1. Сравнивая время жизни фосфоресценции нафталина при 77 К для необезгаженных растворов с концентрацией 0.1 и 0.3 М (2.40 и 1.75 с соответственно), можно отметить, что тушение в последнем случае присутствует уже при данной температуре. При повышении температуры от 77 до 110 К тушение усиливается, на что указывает уменьшение I/I_0 и τ/τ_0 (рис. 2, кривые 1). После обезгаживания раствора этот вид тушения в данной температурной области снимается (рис. 2, кривые 2). Тушение в области температур выше 110 К, обусловленное динамическими процессами, остается.

Таким образом, можно отметить, что тушение при концентрациях нафталина 0.3 М в области от 77 до 110 К обусловлено наличием кислорода в растворе. Поскольку данный вид тушения существует при одновременном наличии кислорода и миграции возбуждений по триплетным уровням нафталина, можно утверждать, что причиной тушения в области 77–110 К является миграционно-ускоренное тушение возбуждений на

молекулах кислорода. При этом константа скорости миграционно-ускоренного тушения увеличивается с ростом температуры. Ее можно вычислить из результатов кинетических экспериментов

$$k_m(T) = k_T(T) - k_T^0(77),$$

где $k_T(T) = 1/\tau(T)$ — величина, обратная времени затухания фосфоресценции нафталина при разных температурах; $k_T^0(77)$ — величина, обратная времени затухания при 77 К для обезгаженного раствора (поскольку она остается постоянной в данной температурной области).

Данные по изменению k_m в зависимости от температуры приведены на рис. 3 в предположении, что эта

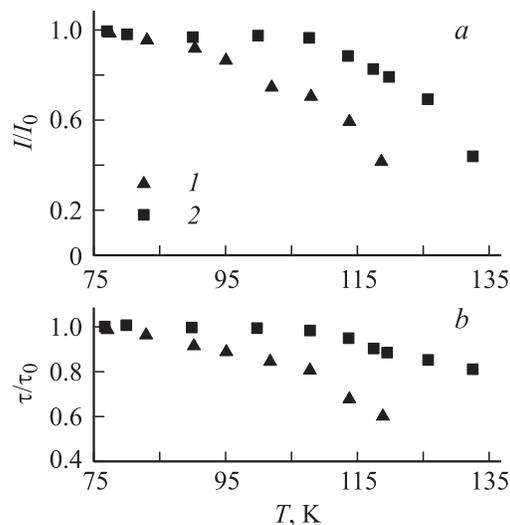


Рис. 2. Температурная зависимость относительной интенсивности (а) и относительной длительности (б) фосфоресценции нафталина в толуоле при концентрации $C = 0.3 \text{ M}$. 1 — необезгаженный, 2 — обезгаженный раствор.

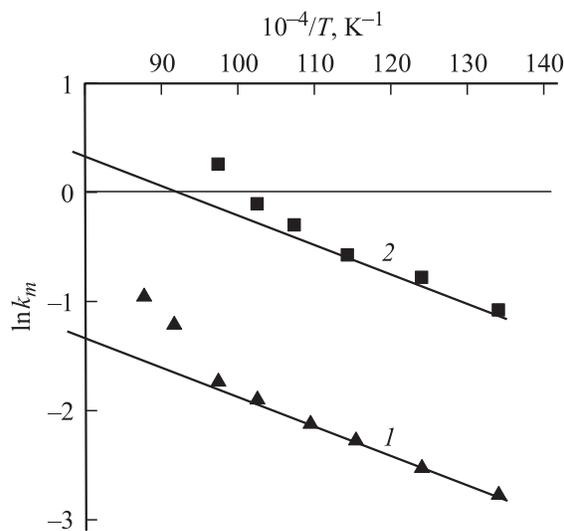


Рис. 3. Зависимость константы скорости миграционно-ускоренного тушения от температуры при различных концентрациях нафталина. $C, \text{ M}$: 1 — 0.3, 2 — 0.4.

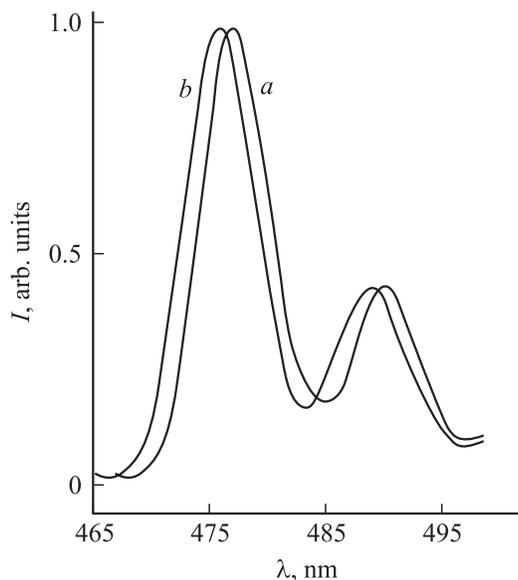


Рис. 4. Спектр фосфоресценции нафталина при 77 (а) и 110 К (b).

зависимость имеет аррениусовский характер

$$k_m = k_m(\infty) \exp \left[-\frac{E_A}{kT} \right].$$

Опираясь на полученные экспериментальные данные, можно отметить, что на начальном участке при концентрации 0.3 М в области от 77 до 102 К точки хорошо укладываются на экспоненту (прямая линия). Для концентрации 0.4 М это область от 77 до 95 К. Таким образом, можно сделать вывод, что причиной увеличения константы скорости миграционно-ускоренного тушения в этой области является активационный процесс. Энергия активации данного процесса E_A , вычисленная на основе рис. 3, для обеих концентраций составляет 220 см^{-1} , что в пределах ошибки измерений совпадает с полушириной 0–0-полосы спектра фосфоресценции (250 см^{-1}).

На основании этого было выдвинуто предположение, что активационным процессом, приводящим к увеличению скорости миграции с повышением температуры, является увеличение вероятности передачи возбуждений молекулам с более высоким расположением энергетических уровней в пределах их неоднородного уширения (обратная миграция). Следствием этого должно быть коротковолновое смещение спектра при повышении температуры для концентраций раствора 0.3 М и более. Действительно, при повышении температуры от 77 до 110 К (рис. 4) максимум 0–0-полосы спектра фосфоресценции нафталина смещается на 50 см^{-1} в коротковолновую область.

В отсутствие миграции возбуждений ($C = 0.1 \text{ М}$) изменение температуры не влияет на положение максимума 0–0-полосы. Следует заметить, что максимум 0–0-полосы для этой концентрации при 77 К смещен

в коротковолновую область на 50 см^{-1} по сравнению с максимумом полосы для раствора с концентрацией 0.3 М при этой же температуре, т.е. максимум 0–0-полосы раствора с концентрацией 0.3 М при 110 К совпадает с максимумом 0–0-полосы раствора с концентрацией 0.1 М. Данный результат подтверждает тот факт, что обратная миграция компенсирует длинноволновое концентрационное смещение спектров, обусловленное направленной миграцией возбуждений [6].

4. Заключение

Таким образом, исследования температурной зависимости интенсивности и времени затухания фосфоресценции нафталина в обезгаженном и необезгаженном стеклообразном толуоле показали следующее. При концентрации нафталина 0.1 М (в отсутствие миграции по триплетным уровням нафталина) тушение наблюдается только в области выше 120 К как для обезгаженного, так и для необезгаженного растворов и обусловлено процессами, предшествующими фазовому переходу стеклокристалл в толуоле. При концентрациях нафталина 0.3 М и выше тушение существует уже при 77 К, и далее при повышении температуры тушение усиливается. Данный вид тушения снимается при обезгаживании раствора и обусловлен миграционно-ускоренным тушением на молекулах кислорода. Кинетические эксперименты позволили вычислить значение константы скорости миграционно-ускоренного тушения на кислороде и ее зависимость от температуры. При 77 К эти значения составляют $6.5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ ($C = 0.3 \text{ М}$) и $3.4 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ ($C = 0.4 \text{ М}$). Зависимость константы скорости процесса от температуры в диапазоне от 77 до 102 К носит аррениусовский характер. Энергия активации процесса составляет 210 см^{-1} , что в пределах ошибки опыта совпадает с полушириной 0–0-полосы спектра фосфоресценции нафталина. Основной причиной увеличения тушения в этой области является температурная активация процесса обратной миграции возбуждений, что подтверждается коротковолновым смещением максимума 0–0-полосы при высоких температурах в необезгаженных растворах.

Список литературы

- [1] М.И. Дерябин, О.В. Вашкевич, А.Ю. Шальнев. Изв. вузов. Физика 3, 89 (2004).
- [2] С.А. Багнич. ФТТ 42, 1729 (2000).
- [3] С.А. Багнич, А.В. Дорохин, П.П. Перкушевич. ФТТ 34, 504 (1992).
- [4] Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах / Под ред. В.М. Аграновича, Р.М. Хохштрассера. Наука, М. (1987). С. 61.
- [5] А.В. Авдеев, М.В. Ерина, О.И. Куликова. ЖПС 73, 554 (2006).
- [6] Б.Д. Рыжиков, Л.В. Левшин, Н.Р. Сенаторов. Опт. и спектр. 45, 282 (1978).