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

*Гаджиалиева И.В., Шаповалова А.М., Куликова О.И.*

Исследована температурная зависимость эффективности миграционно-ускоренного тушения триплетных возбуждений нафталина молекулами кислорода в необезгаженном стеклообразном растворе толуола. В качестве объектов исследования были выбраны растворы нафталина в стеклообразном толуоле трех концентраций: 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 превышает радиус обменных взаимодействий и миграция возбуждений по триплетным уровням уже существует [1].

В качестве экспериментальных методов наряду со спектральными использовались кинетические методы исследования. Измерения производились на спектрофлуориметрической установке, подробное описание которой приведено в [1].

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.

При концентрациях нафталина 0.3 М (рис.1) в области от 77 до 110 К тушение 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:

,



где - величина, обратная времени затухания фосфоресценции нафталина при разных температурах; - величина, обратная времени затухания при 77 К для обезгаженного раствора (поскольку она остается постоянной в данной температурной области).



Данные по изменению *km* в зависимости от температуры приведены на рис. 2 в предположении, что эта зависимость имеет аррениусовский характер:



.



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 - эта область от 77 до 95 К. Таким образом, можно сделать вывод, что причиной увеличения константы скорости мигационно-ускоренного тушения в этой области является активационный процесс. Энергия активации данного процесса *ЕА*, вычисленная из рис.2, для обеих концентраций составляет 220 см-1, что в пределах ошибки измерений совпадает с полушириной 0-0 полосы спектра фосфоресценции нафталина (250 см-1).



100

110

120

130

140

***ln km***

**\*10-4 *1/Т*, К-1**

130

**1**

**2**

▲ – **1**

■ - **2**

Рис.2. Зависимость константы скорости миграционно-ускоренного тушения от температуры 1 - СН = 0,3 М,

2 - СН = 0,4 М.

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 является коротковолновое смещение спектра при повышении температуры от 77 К до 110 К для концентраций раствора 0.3 М и 0.4 М на величину более 40 см-1. В отсутствие миграции возбуждений (СН = 0.1 М) изменение температуры не влияет на положение максимума 0-0 полосы.

# Литература

1. Дерябин М.И., Вашкевич О.В., Шальнев А.Ю. Миграционно – ускоренное тушение кислородом триплетных возбуждений органических молекул в толуоле при 77 К// Известия высших учебных заведений. Физика. – 2004. – №5 – С. 89-82.