

### Литература

1. Герасимов В. П., Герасимова Л. В., Журавлёв А. Б. Программное обеспечение для ТВ-визиров зерно- и кормоуборочной техники // Сб. научн. статей по материалам V Международной конференции «Модели управления производством и совершенствование информационных технологий». Ставрополь: СтГАУ, 2010.
2. Герасимов В. П., Журавлёв А. Б. Компьютерное моделирование для ТВ-визира кормоуборочного комбайна // Сборник научных статей по материалам VI Международной научно-практической конференции «Модели управления производством и совершенствование информационных технологий». Ставрополь, СтГАУ, 2010. С. 121–125.
3. Герасимова Л. В., Журавлев А. Б., Герасимов В. П. Разработка программного обеспечения видеодатчика подвижного средства для неконтактного определения дальности // Сборник материалов III Международной научной студенческой конференции «Научный потенциал студенчества в XXI веке», том 1 «Естественные и точные науки. Естественные и прикладные науки». Ставрополь, СеаКавГТУ, 2009.
4. Герасимов В. П., Ковалёв В. Д., Закревский А. Б. Беспилотные летательные аппараты в борьбе с пожарами / Материалы Международной НПК «Актуальные проблемы безопасности жизнедеятельности и защиты населения и территорий в чрезвычайных ситуациях». Ставрополь: СК ГТУ, 2012. С. 95–98
5. Герасимов В. П., Ковалёв В. Д., Закревский А. Б. Информационные технологии в борьбе с пожарами с помощью беспилотных летательных аппаратов / Информационные системы и технологии как фактор развития экономики региона: Сб. материалов II Международной НПК. Ставрополь: СК ГТУ, 2013. С. 21–25
6. Мелик-Шехназаров А. М., Маркатун М. Г. Цифровые измерительные системы корреляционного типа. М.: Энергоиздат, 1985. 128 с.

УДК 535.373

**Жданова Наталья Владимировна, Гаджиалиева Ирина Вячеславовна**

## **ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НА СПЕКТРЫ И КИНЕТИКУ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ АЦЕНАФТЕНА В СТЕКЛООБРАЗНОМ ТОЛУОЛЕ ПРИ 77 К**

*В статье исследованы спектры и кинетика фосфоресценции аценафтена в стеклообразном толуоле при 77 К для концентраций раствора от  $10^{-3}$  до 0.2 М. Для концентраций больших  $5 \times 10^{-2}$  М обнаружен длинноволновый сдвиг спектра, который не удается объяснить направленной миграцией триплетных возбуждений. Обсуждаются возможные причины наблюдаемого эффекта.*

*Ключевые слова: фосфоресценция, аценафтен, 0 – 0 полоса, концентрация.*

**Zhdanova Natal'ya V, Gadzhialieva Irina V.**

### **CONCENTRATION IMPACT ON SPECTERS AND KINETICS OF ACENAPHTHENE PHOSPHORESCENCE IN GLASS-LIKE TOLUENE UNDER 77 K**

*There is a view on the specters and kinetics of acenaphthene phosphorescence in glass-like toluene under 77 K for solution concentrations ranging from  $10^{-3}$  to 0.2 M. As for the concentrations above  $5 \times 10^{-2}$  M there has been detected a long wave shift in the specter, which can not be explained through directed migration of triplet excitation. Certain reasons for the effect have been discussed.*

*Keywords: phosphorescence; acenaphthene; 0 – 0 stripe; concentration.*

Стеклообразные матрицы, наряду с полимерами и зольгелевыми матрицами, широко используются при изучении механизмов и закономерностей различных фото процессов, происходящих с участием триплетных состояний органических молекул [1]. Выводы о закономерностях и механизмах фото процессов часто делаются на основании результатов исследования влияния концентрации и

температуры на спектры, квантовый выход и кинетику фосфоресценции [1, 2]. Так, например, было установлено, что длинноволновое концентрационное смещение спектров люминесценции в твердых матрицах может быть обусловлено направленной миграцией возбуждений в условиях неоднородного уширения энергетических уровней [3]. Показано, что уменьшение времени затухания и квантового выхода фосфоресценции с ростом концентрации примесных молекул в таких системах обусловлено миграционно-ускоренным тушением при наличии центров тушения [2]. Причиной как длинноволнового смещения спектра, так и миграционно-ускоренного тушения считается увеличение скорости миграции возбуждений с ростом концентрации раствора. При этом предполагается, что распределение молекул по положению энергетических уровней не изменяется.

Авторами [4] исследовано влияние концентрации и температуры на параметры спектра фосфоресценции нафталина в стеклообразном толуоле. При повышении концентрации раствора ( $T = 77$  К) от 0,1 до 0,3 М максимум 0 – 0 полосы смещался в длинноволновую область на  $38 \text{ см}^{-1}$ . Для концентрации 0,1 М форма контура 0 – 0 полосы была гауссовой. При 0,3 М она становилась отличной от гауссовой. Наряду с изменением формы контура 0 – 0 полосы для концентрации 0,3 М, увеличивалась заселенность более низко расположенных триплетных уровней в пределах их неоднородного уширения. Время затухания фосфоресценции становилось зависящим от длины волны регистрации в пределах 0 – 0 полосы и возрастало с ее увеличением. На основании этого авторами [4] сделан вывод, что длинноволновое концентрационное смещение спектра фосфоресценции нафталина в стеклообразном толуоле при 77 К обусловлено направленной миграцией возбуждений по триплетным уровням.

После нагревания раствора от 77 К до 110 К максимум 0 – 0 полосы смещался обратно на  $38 \text{ см}^{-1}$  в коротковолновую область. Форма контура полосы становилась гауссовой, заселенность триплетных уровней в пределах их неоднородного уширения выравнивалась.

Анализ формы контура 0 – 0 полосы и ее ширины, выполненный нами для концентраций 0,1 и 0,3 М, приведенных в [4], показывает различие параметра Гаусса для этих концентраций, на что авторы не обращают внимания.

На наш взгляд это может быть связано с влиянием концентрации как на положение триплетных уровней примесных молекул, так и на функцию их распределения по положению энергетических уровней.

Целью настоящей работы было исследование закономерностей влияния концентрации на параметры фосфоресценции аценафтена в стеклообразном толуоле при 77 К и их интерпретация.

Для приготовления раствора использовались аценафтен марки «ХЧ» и толуол «для спектроскопии». Раствор нужной концентрации в цилиндрической кювете (трубке) с внутренним диаметром 3 мм и толщиной стенок 0,5 мм погружался в жидкий азот (77 К). При таких условиях толуол стеклуется в процессе быстрого охлаждения. В качестве источника возбуждения люминесценции использовалась ртутная лампа ДРТ-240 с фильтром УФС-2. Все измерения проводились при 77 К. Запись спектров и кинетики фосфоресценции выполнялась на спектрофлуориметрической установке, собранной на базе дифракционного монохроматора СДМС с дифракционной решеткой 1200 шт/мм. Регистрирующим устройством был двухкоординатный графопостроитель Н-307. Относительная заселенность триплетных уровней, ответственных за излучение в различных участках контура 0 – 0 полосы, определялась по известной в литературе формуле [5]

$$q = \frac{\tau_T - \tau_P}{\tau_T}, \quad (1)$$

где  $q$  – величина, показывающая долю молекул в триплетном состоянии от общего числа молекул, излучающих в регистрируемом интервале длин волн;

$\tau_T$  и  $\tau_P$  – время затухания и разгорания фосфоресценции соответственно.

Спектр фосфоресценции аценафтена в стеклообразном толуоле при 77 К (рис. 1) представлен широкими полосами.

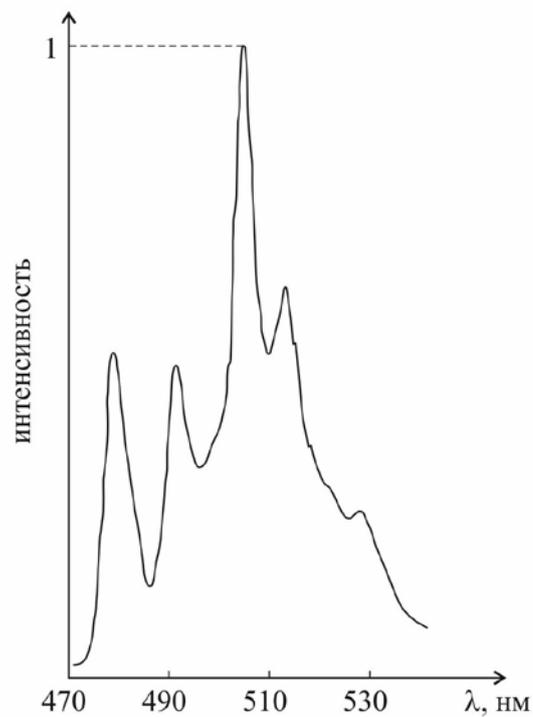


Рис. 1. Спектр фосфоресценции аценафтена в стеклообразном толуоле при 77 К ( $C = 10^{-1}$  М)

Наиболее коротковолновая полоса соответствует  $0 - 0$  переходу, полуширина которой увеличивается от  $100 \text{ см}^{-1}$  при  $3 \times 10^{-3}$  М до  $130 \text{ см}^{-1}$  при  $2 \times 10^{-1}$  М (рис. 2). При этом максимум  $0 - 0$  полосы смещается в длинноволновую область на  $90 \text{ см}^{-1}$ . Величина смещения спектра в длинноволновую область зависит от концентрации раствора (табл. 1) и становится заметной при  $C \geq 3 \times 10^{-2}$ .

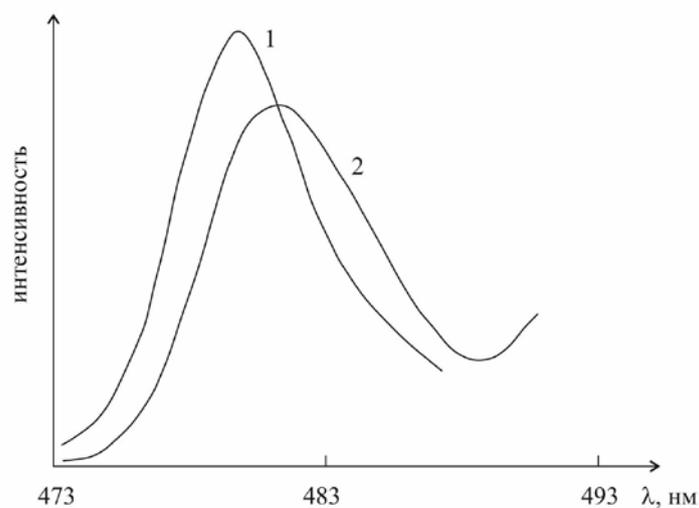


Рис. 2.  $0 - 0$  полоса спектра фосфоресценции аценафтена в стеклообразном толуоле при 77 К. 1 –  $C = 3 \times 10^{-3}$  М; 2 –  $C = 2 \times 10^{-1}$  М.

Таблица 1

**Положение максимума 0 – 0 полосы спектра флуоресценции аценафтена в стеклообразном толуоле при 77 К для различных концентраций раствора**

C, М	$1 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-2}$	$3 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{-1}$
$\lambda_{\max}$ , нм	478,2	478,2	478,2	478,4	480,6

Затухание флуоресценции для всех концентраций происходит по экспоненте (рис. 3). Однако время затухания заметно отличается для концентраций раствора  $3 \times 10^{-3}$  М и  $2 \times 10^{-1}$  М (рис. 3 и табл. 2). Изменение заселенности триплетных уровней в пределах неоднородного уширения 0 – 0 полосы не превышает ошибки измерений, т. е. приблизительно остается постоянным.

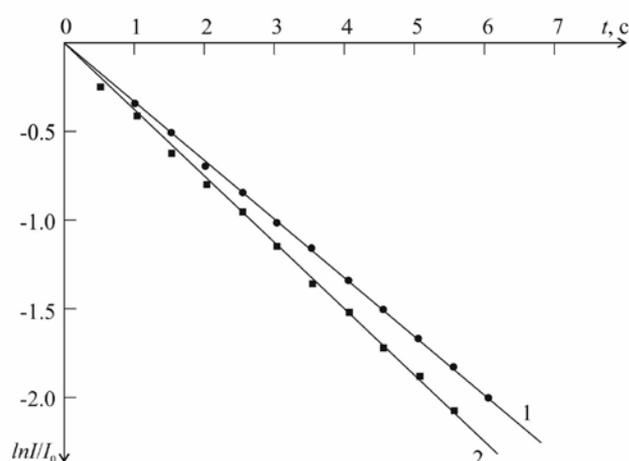


Рис. 3. Кривые затухания флуоресценции аценафтена в стеклообразном толуоле при 77 К. 1 – C =  $3 \times 10^{-3}$  М; 2 – C =  $2 \times 10^{-1}$  М.

Таблица 2

**Время затухания и заселенность триплетного уровня при регистрации флуоресценции для различных участков контура 0 – 0 полосы. C =  $2 \times 10^{-1}$  М**

$\lambda_{\text{пер}}$ , нм	477,7	481,2	484,7
$\tau_T$ , с	2,65	2,65	2,65
q	0,12	0,11	0,12

Форма контура, положение максимума и ширина 0 – 0 полосы спектра флуоресценции органических соединений, если однородное ее уширение намного меньше неоднородного, определяется выражением [6]

$$\rho(\nu) = A(\nu)q(\nu)f(\nu)n, \quad (2)$$

где  $\rho(\nu)$  – спектральная плотность излучения,  
 $q(\nu)$  – относительная заселенность триплетного уровня с частотой перехода  $\nu$ ,  
 $f(\nu)$  – функция распределения молекул по частоте перехода  $\nu$ , n – общее число молекул,  
A – коэффициент Эйнштейна для спонтанного перехода.

Из литературы известно, что  $A(\nu)$  в пределах одной и той же неоднородно уширенной электронно-колебательной полосы можно считать величиной постоянной. В этом приближении положение максимума, форма контура и ширина  $0-0$  полосы определяются, согласно (2), функциями  $q(\nu)$  и  $f(\nu)$ . Поскольку в нашем случае  $q(\nu)$  не зависит от  $\lambda$ , а, следовательно, и от  $\nu$ , то изменение параметров  $0-0$  полосы обусловлено изменением функции  $f(\nu)$ , то есть длинноволновое смещение и уширение  $0-0$  полосы при увеличении концентрации до  $2 \times 10^{-1}$  М обусловлено смещением триплетных уровней и изменением распределения числа молекул по их положению.

Причиной статистического разброса энергетических уровней примесных молекул в неупорядоченных средах являются различия локальных условий, в которых они находятся [7]. Следовательно, можно предположить, что высокие концентрации молекул аценафтена изменяют локальные условия, в которых находятся ближайšie к ним примесные молекулы. Эти изменения могут быть обусловлены как взаимодействием между ближайшими примесными молекулами, так и их влиянием на молекулы растворителя, окружающие примесный центр. Для ответа на вопрос, какой из этих двух факторов является определяющим, требуются дальнейшие исследования.

Наблюдаемый эффект длинноволнового концентрационного смещения спектра флуоресценции аценафтена в стеклообразном толуоле при 77 К не может быть объяснен направленной миграцией возбуждений. Установленные в работе закономерности указывают на то, что данный эффект обусловлен смещением и уширением функции распределения молекул аценафтена по частоте перехода между возбужденным триплетным и основным синглетным состояниями.

#### *Литература*

1. Багнич С. А. Миграция триплетных возбуждений сложных молекул в неупорядоченных средах и в системах с ограниченной геометрией (обзор) // Физика твердого тела. 2000. Т. 42, № 10. С. 1729–1757.
2. Куликова О. И., Дерябин М. И., Гаджиалиева И. В. Влияние температуры на миграционно-ускоренное тушение флуоресценции нафталина в стеклообразном толуоле // Физика твердого тела. 2007. Т. 49, № 6. С. 1132–1134.
3. Рыжиков Б. Д., Лёвшин Л. В., Сенаторов Н. Р. О природе длинноволнового концентрационного смещения спектров люминесценции молекул красителей // Оптика и спектроскопия. 1978. Т. 45, № 2. С. 282–287.
4. Куликова О. И., Желудкова Т. В., Гаджиалиева И. В. Влияние температуры на параметры спектра флуоресценции нафталина в стеклообразном толуоле // Оптика и спектроскопия. 2007. Т. 102, № 5. С. 762–764.
5. Алфимов М. В., Бубен Н. Я., Приступа А. И. и др. Определение концентрации органических молекул в триплетном состоянии при возбуждении быстрыми электронами // Оптика и спектроскопия. 1966. Т. 20, № 3. С. 424–426.
6. Вашкевич О. В., Дерябин М. И. Влияние концентрации и температуры на спектры и кинетику флуоресценции органических молекул в твердых растворах // Оптический журнал. 2004. Т. 71, № 9. С. 12–15.
7. Ребане Л. А. Неоднородное уширение спектров органических молекул в твердотельных матрицах // Журнал прикладной спектроскопии 1981. Т. 34, № 6. С. 1023–1035.