

Ф И З И К А

УДК 538.958

DOI: 10.31429/vestnik-17-3-56-59

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРА И КИНЕТИКИ
ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ ТРИФЕНИЛЕНА В БРОМБЕНЗОЛЕ ПРИ 77 К

Дерябин М. И., Ерина М. В., Валюхов Д. П.

SOME FEATURES OF THE SPECTRUM AND KINETICS OF TRIPHENYLENE
PHOSPHORESCENCE IN BROMOBENZENE AT 77 KM. I. Deryabin, M. V. Erina, D. P. Valyukhov
North-Caucasus Federal University, Stavropol, Russia
e-mail: shishlina@mail.ru

Abstract. The spectrum and kinetics of triphenylene phosphorescence under monochromatic and broadband excitation in bromobenzene at 77 K were studied. It was found that the intensity distribution in the phosphorescence spectrum depends on the spectral composition of the exciting light. In the transition from excitation by monochromatic radiation of a nitrogen laser ($\lambda_{ex} = 337$ nm) to broadband excitation by a high-pressure xenon lamp with a filter of 313 nm, a 0–0 band gain is observed relative to the most intense vibronic band of a half-symmetric oscillation ($\nu = 1605$ cm⁻¹). In this case, a broadening of the 0–0 band and a shift of its maximum to the short-wave region by 1.8 nm are observed. The decay of triphenylene phosphorescence under these conditions is two-exponential with characteristic decay times $\tau_1 = 0.40$ s and $\tau_2 = 0.13$ s. The contribution of the component damping with τ_1 to the total intensity increases with the allocation of the short-wave section of the 0–0 band. The contribution of the component damping with τ_2 increases with the allocation of the long-wave portion of the 0–0 band. An increase in the contribution of the component with τ_2 is also observed with monochromatic laser excitation in comparison with broadband excitation. Based on these results, it was concluded that there are two spatially separated emission centers with different probabilities of deactivation of triplet excitations of triphenylene molecules. The interpretation of the results is based on the generally accepted literature provisions that halogen atoms (chlorine, bromine, iodine) increase the probability of spin forbidden and symmetry transitions in highly symmetric molecules such as triphenylene (symmetry type D_{3h}) and coronene (symmetry type D_{6h}). Based on a comparison of changes in the relative intensity of the 0–0 band of centers with τ_1 and τ_2 , it was concluded that external heavy atoms (bromine) to a greater extent enhance the symmetry-forbidden transitions of centers with τ_1 than with τ_2 . The faster attenuation of the phosphorescence of centers with τ_2 than of centers with τ_1 is due to a greater degree to an increase in their triplet – singlet transition forbidden along the spin.

Keywords: triplet excitations, phosphorescence, kinetics, spectra, heavy atoms, forbidden transitions.

Введение

В результате запрета по симметрии чисто электронного перехода [1] интенсивность 0–0 полосы (430 нм) в спектре фосфоресценции трифенилена в замороженных растворах (77 и 4 К), не содержащих тяжелые атомы (хлора, брома и иода), очень слабая. Следствием запрета по спину $T_1 \rightarrow S_0$ перехода [2] является большое время её затухания (~14–16 с) в этих условиях. Наличие тяжелых атомов в составе растворителя увеличивает вероятность обоих

запрещенных переходов [1–4]. В результате этого увеличивается интенсивность 0–0 полосы относительно вибронных полос в спектре и уменьшается время затухания фосфоресценции [3, 4]. Эти эффекты усиливаются с возрастанием заряда ядра тяжелых атомов.

В спектре фосфоресценции трифенилена в четыреххлористом углероде (CCl₄) при 77 К [3] и 4 К [5] наблюдается дублетная структура квазилиний, что объясняется образованием двух пространственно разделенных

Дерябин Михаил Иванович, д-р физ.-мат. наук, профессор, ведущий научный сотрудник кафедры экспериментальной физики физико-технического факультета Северо-Кавказского федерального университета; e-mail: m.i.deryabin@rambler.ru.

Ерина Марина Васильевна, канд. физ.-мат. наук, доцент, доцент кафедры экспериментальной физики физико-технического факультета Северо-Кавказского федерального университета; e-mail: shishlina@mail.ru.

Валюхов Дмитрий Петрович, д-р хим. наук, профессор, ведущий научный сотрудник Северо-Кавказского федерального университета; e-mail: valyuhov45@mail.ru.

центров излучения. Это подтверждается различным временем затухания фосфоресценции компонентов дублета $\tau_1 = 1,65$ и $\tau_2 = 1,84$ [3]. Среднее время затухания интегральной интенсивности равнялось 1,70 с. В работах [4, 5] компоненты дублета при 4 К регистрируются с большим разрешением, чем в [3] при 77 К. Однако авторы этих работ используют время затухания $\tau = 1,70$ со ссылкой на [3].

Мультиплетная структура квазилинейчатых спектров люминесценции органических молекул, обусловленная наличием нескольких центров излучения, часто наблюдается в замороженных н.-парафиновых растворах. Считается, что образование нескольких отличающихся центров излучения связано с различной ориентацией примесных молекул в кристаллической решетке н.-парафинов [6]. Это позволяет предположить, что различное время затухания фосфоресценции компонентов дублета спектра трифенилена в CCl_4 обусловлено зависимостью эффекта внешнего тяжелого атома от ориентации примесной молекулы в кристалле.

В настоящей работе выполнена оценка влияния внешних тяжелых атомов на запрещенные по симметрии и спину переходы трифенилена в бромбензоле для центров с меньшим и большим временем затухания фосфоресценции.

1. Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования использовался твердый раствор трифенилена в бромбензоле при 77 К концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Трифенилен марки «ХЧ» подвергался дополнительной очистке хроматографией на Al_2O_3 . Бромбензол марки «ХЧ» дополнительной очистке не подвергался. Критерием его чистоты было отсутствие поглощения излучения, используемого для возбуждения люминесценции трифенилена. Раствор трифенилена в бромбензоле представлял собой поликристаллическую снегообразную массу.

Источником широкополосного возбуждающего излучения служила ксеноновая лампа высокого давления ДКСШ-150 с фильтром 313 нм. Источником монохроматического возбуждающего излучения был азотный лазер ЛГИ-21 ($\lambda_b = 337$ нм). Спектры записывались на монохроматоре СДМС с дифракционной решеткой 1200 штр./мм, работающей в первом порядке.

В качестве измерения зависимости влияния внешнего тяжелого атома на вероят-

ность 0-0 перехода использовалось отношение интенсивности 0-0 полосы к наиболее интенсивной вибронной полосе, которая принадлежит неполносимметричному колебанию $\tilde{\nu} = 1605 \text{ см}^{-1}$ ($R = I_{00}/I_k$). Это отношение в невозмущенном спектре в декане $R = 0,1$ [4].

Затухание фосфоресценции исследовалось для спектральных участков $\Delta\lambda = 0,4$ нм в максимуме 0-0 полосы и на длинноволновой, и коротковолновой её границах. На далеких стадиях затухания оценивалось характерное время компоненты с большим времени жизни, а на начальной стадии — характерное время компоненты с меньшим временем жизни. При построении теоретических кривых значения этих величин варьировались в пределах ошибки до наилучшего совпадения их с экспериментальными значениями.

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведен спектр фосфоресценции при широкополосном (спектр-1) и монохроматическом возбуждении (спектр-2) раствора трифенилена в бромбензоле при 77 К. Величина R , ширина 0-0 полосы и положение её максимума зависят от спектрального состава возбуждающего излучения. При широкополосном возбуждении в области 313 нм максимум 0-0 полосы приходится на $\lambda_{01} = 430$ нм, максимуму наиболее интенсивной полосы неполносимметричного колебания соответствует $\lambda_{1k} = 461,9$ нм, величина $R = 3,8$. При монохроматическом возбуждении в области 337 нм наблюдается длинноволновое смещение спектра на 1,8 нм. Максимуму 0-0 полосы соответствует $\lambda_{02} = 431,8$ нм величина $R = 2,4$, максимум вибронной полосы $\lambda_{2k} = 463,8$ нм. При переходе от широкополосного к монохроматическому возбуждению также уменьшается ширина 0-0 полосы на 0,5 нм. Такая зависимость спектра фосфоресценции трифенилена от способа возбуждения свидетельствует об образовании нескольких центров излучения в процессе кристаллизации раствора с различающимся положением первого возбужденного синглетного и триплетного уровней у них. При этом вероятность 0-0 перехода под влиянием атомов брома усиливается в большее число раз у центров с более высоким расположением триплетного уровня.

Затухание фосфоресценции трифенилена как при широкополосном, так и при монохроматическом возбуждении является двухэкспоненциальным с характерными временами

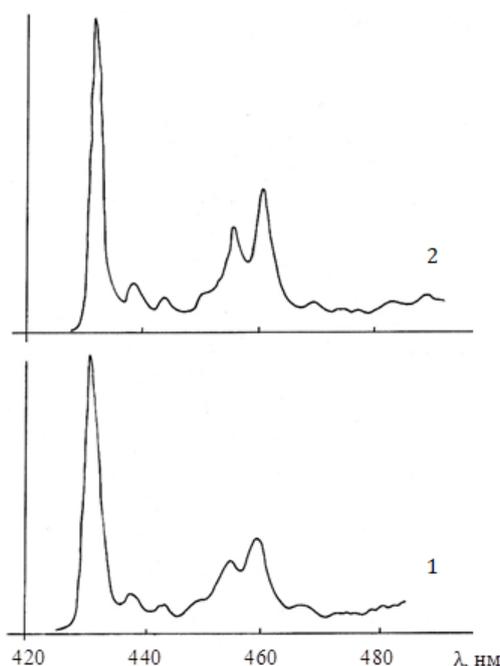


Рис. 1. Спектр фосфоресценции трифенилена при возбуждении: 1 — ДКСШ-150, 2 — ЛГИ-21

$\tau_1 = 0,40$ с и $\tau_2 = 0,13$ с.

$$I(t) = I_{01} \exp(-t/0,40) + I_{02} \exp(-t/0,13). \quad (2.1)$$

Вклад величин I_{01} и I_{02} в общую интенсивность $I_0 = I_{01} + I_{02}$ зависит как от способа возбуждения, так и от длины волны регистрируемого излучения. На рис. 2 приведены кривые затухания фосфоресценции при регистрации коротковолнового участка (кривая 1) и длинноволнового участка (кривая 2) 0-0 полосы спектра фосфоресценции трифенилена. Теоретические кривые (линии на рис. 2) рассчитаны, соответственно, по формулам

$$I(t) = 0,46 \exp(-t/0,40) + 0,54 \exp(-t/0,13), \quad (2.2)$$

$$I(t) = 0,39 \exp(-t/0,40) + 0,61 \exp(-t/0,13). \quad (2.3)$$

Здесь начальная интенсивность принята за единицу ($I(0) = 1$).

Как видно из сравнения (2.2) и (2.3), при регистрации длинноволнового участка 0-0 полосы наблюдается увеличение вклада компоненты с τ_2 в общую интенсивность. Увеличение вклада данной компоненты в общую

интенсивность наблюдается и при монохроматическом лазерном возбуждении при регистрации фосфоресценции в максимуме 0-0 полосы. Это указывает на то, что внешние тяжелые атомы (атомы брома) увеличивают вероятность запрещенных по спину триплет-синглетных переходов у центров с более низким расположением триплетного уровня в большее число раз, чем у центров с более высоким их расположением.

Выводы

Совокупность результатов исследования особенностей спектров и кинетики фосфоресценции трифенилена в поликристаллическом растворе бромбензола при 77 К позволяет сделать следующие выводы. При кристаллизации раствора трифенилена в бромбензоле и последующем его охлаждении до 77 К образуется два типа пространственно разделенных излучающих центров. Время дезактивации их триплетных возбуждений и положение уровней энергии различаются. Следствием этого является двухэкспоненциальный характер кинетики затухания фосфоресценции и смещение максимума 0-0 полосы при переходе от широкополосного к монохроматическому возбуждению.

Степень влияния внешних тяжелых атомов на запрещенные по спину и симметрии триплет-синглетные переходы этих центров

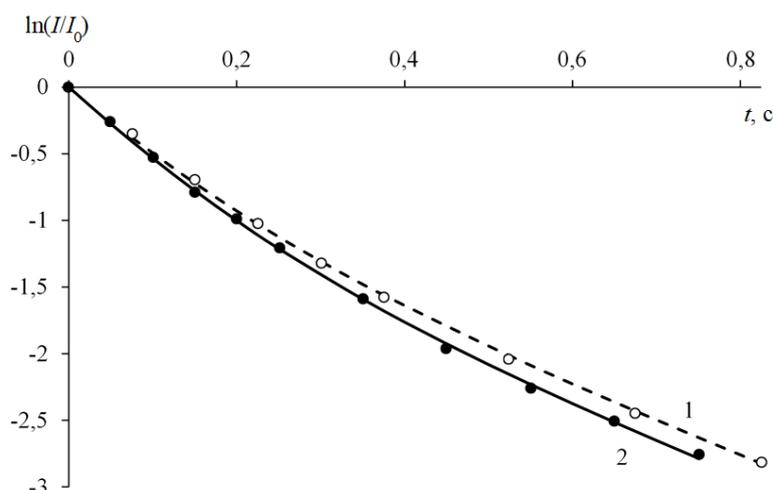


Рис. 2. Затухание фосфоресценции трифенилена в бромбензоле (77 К) при регистрации: 1 — в коротковолновом, 2 — длинноволновом участке 0-0 полосы

различна. Центры с большим значением τ испытывают большее усиление запрещенных по симметрии переходов, чем центры с меньшим значением τ . И наоборот, центры с меньшим значением τ испытывают большее усиление запрещенных по спину переходов, в сравнении с гептановым раствором, в котором $\tau = 14,2$ с при 77 К.

Литература

1. Zander M. Note on the influence of external heavy-atom perturbers on the phosphorescence spectrum of triphenylene // *Z. Naturforsch.* 1984. Vol. 39a. P. 1145–1146.
2. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972. 448 с.
3. Бутлар В.А., Гребеншиков Д.М. Спектры фосфоресценции коронена и трифенилена в четыреххлористом углероде // *Оптика и спектроскопия*. 1967. Т. 22. № 5. С. 758–762.
4. Коротаяева Е.А., Наумова Т.М. Внутримолекулярные взаимодействия формирующие спектр фосфоресценции трифенилена // *Журнал прикладной спектроскопии*. 1985. Т. 42. № 6. С. 948–954.
5. Giachino G.G., Kearns D.R. External heavy atom perturbation of vibronic transitions in singlet-triplet spectra // *J. Chem. Phys.* 1970. Vol. 53. Iss. 10. P. 3886–3891.
6. Lamotte M., Merle A-M., Jousset-Dubien J., Dupuy F. Multiplet structure of the emission

bands of coronene and perylene in n-heptane single crystals // *Chem. Phys. Letters*. 1975. Vol. 35. № 3. P. 410–416.

References

1. Zander, M. Note on the Influence of External Heavy-atom perturbers on the phosphorescence spectrum of triphenylene. *Z. Naturforsch.* 1984, vol. 39a, pp. 1145–1146.
2. McGlynn, S.P., Azumi, T., Kinoshita, M. *Molecular spectroscopy of the triplet state*. Prentice-Hall, 1969.
3. Butlar, V.A., Grebenshchikov, D.M. Spektry fosforescencii koronena i trifenilena v chetyrekhkhloristom uglerode [Phosphorescence spectra of coronene and triphenylene in carbon tetrachloride]. *Optika i spektroskopiya* [Optics and Spectroscopy], 1967, vol. 22, no. 5, pp. 758–762. (In Russian)
4. Korotayeva, E.A., Naumova, T.M. Intramolecular interactions forming the phosphorescence spectrum of triphenylene. *J. of Applied Spectroscopy*, 1985, vol. 42, pp. 650–655.
5. Giachino, G.G., Kearns, D.R. External heavy atom perturbation of vibronic transitions in singlet-triplet spectra. *J. Chem. Phys.*, 1970, Vol. 53, iss. 10, pp. 3886–3891.
6. Lamotte, M., Merle, A-M., Jousset-Dubien, J., Dupuy, F. Multiplet structure of the emission bands of coronene and perylene in n-heptane single crystals. *Chem. Phys. Letters*, 1975, vol. 35, no. 3, pp. 410–416.