

Роль гетероатома в люминесценции соединений ряда флуорена

Зароченцева Е. П.¹, Носова Д. А.², Высоцкая С. О.³, Коротков В. И.⁴

¹Зароченцева Елена Петровна / Zarochentseva Elena Petrovna – кандидат физико-математических наук, старший преподаватель;

²Носова Дарья Алексеевна / Nosova Darja Alekseevna - магистр физики;

³Высоцкая Софья Олеговна / Vysotskaya Sofja Olegovna – кандидат физико-математических наук, доцент;

⁴Коротков Валентин Иванович / Korotkov Valentin Ivanovich – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей физики–2, физический факультет,

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург

Аннотация: для определения изменений, обусловленных природой гетероатома, в спектрах люминесценции кристаллов были проведены спектральные исследования соединений, имеющих одинаковое строение, за исключением одной функциональной группы. Были исследованы спектры люминесценции и возбуждения люминесценции поликристаллов флуорена, карбазола, дибензофурана и дибензотиофена. В спектрах люминесценции поликристаллов флуорена и карбазола при комнатной температуре наблюдается появление фосфоресценции. Этот факт свидетельствует об уменьшении эффективности безызлучательной дезактивации триплетных состояний в этих молекулах, находящихся в кристаллическом состоянии. В результате у поликристаллов, по сравнению с твердыми растворами, увеличивается отношение квантовых выходов фосфоресценции и флуоресценции.

Abstract: spectral studies of compounds having the same structure except for one functional group were carried out to determine the changes due to the nature of hetero atoms in the luminescence spectra of crystals. We investigated the luminescence spectra and luminescence excitation spectra of polycrystalline fluorene, carbazole, dibenzofuran and dibenzothiophene. The phosphorescence was observed in the luminescence spectra of polycrystalline fluorene and carbazole at room temperature. This fact indicates a decrease in the effectiveness of non-radiative deactivation of the triplet states of these molecules in the crystalline state. As a result, the ratio of the quantum yields of phosphorescence and fluorescence of polycrystalline increases compared with solid solution.

Ключевые слова: фосфоресценция, флуоресценция, гетероатом, флуорен.

Keywords: phosphorescence, fluorescence, heteroatom, fluorene.

Введение

Люминесцирующие молекулы представляют большой практический интерес для создания гибких электронных экранов, экранов большой площади, органических светодиодов, транзисторов и фотокопировальных устройств. В связи с этим в последнее время много работ посвящается исследованиям флуорена [1], карбазола [2], дибензофурана [3] и дибензотиофена [4]. Исследуются, в основном, агрегаты молекул, кристаллы и молекулы, внедренные в полимерные пленки. Молекулы этих соединений имеют одно и то же строение, за исключением одной функциональной группы, природа которой обуславливает спектральные различия этих молекул. Флуорен, карбазол, дибензофуран и дибензотиофен имеют в качестве изменяющейся группы R, соответственно: R₁ - CH₂, R₂ - NH, R₃ - O, R₄ - S (схема 1).

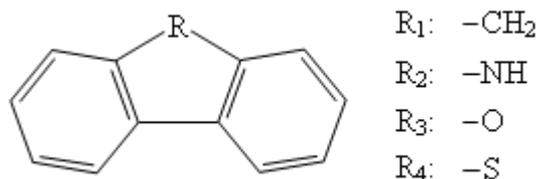


Схема 1. Структурная формула соединений ряда флуорена

Все эти соединения в растворах имеют флуоресценцию в области 300-380 нм и при низкой температуре фосфоресценцию в области 400-500 нм [5]. Для них определены положения S₁ и T₁ уровней, относительные квантовые выходы и времена жизни фосфоресценции [5]. Относительный квантовый выход фосфоресценции в ряду существенно изменяется.

Методом Шпольского исследованы квазилинейчатые спектры этих соединений, проведен анализ их колебательной структуры и дано отнесение основных частот к определенным типам колебаний, прослежено влияние гетероатома на электронные уровни и частоты некоторых колебаний, активных в

спектрах испускания [6].

Вместе с тем, в кристаллическом состоянии строение этих соединений различно, несмотря на геометрическое подобие структурных формул молекул. Например, в кристаллах дибензофурана и дибензотиофена различны длины связей, углы и плоскостная структура молекул [7]. Основной целью данной работы было определение изменений в спектрах кристаллов, обусловленных гетероатомом. Для этого нами была исследована люминесценция поликристаллов карбазола, флуорена, дибензотиофена и дибензофурана. При исследовании люминесценции систем, в которых происходит агрегация, большое значение имеет неоднородное уширение и анизотропия люминесценции [3].

Экспериментальная часть

Были использованы вещества марки Aldrich, дополнительно очищенные многократной перекристаллизацией из раствора и зонной плавкой. Контроль чистоты осуществлялся хромато-масс-спектроскопически. Образцы готовились в герметических условиях и хранились в запаянных ампулах толщиной 1,5 мм. Спектры регистрировались на спектрофлуориметре «Hitachi-F-4010», с автоматической коррекцией спектров на приборную функцию в области 200-600 нм.

Результаты

Спектр люминесценции поликристаллов флуорена при комнатной температуре состоит из двух полос - флуоресценции и фосфоресценции с богатой колебательной структурой (рис. 1а). Наиболее интенсивный максимум в спектре флуоресценции расположен у 341 нм, в спектре фосфоресценции у 410 нм. Интенсивность фосфоресценции $I_{\text{ф}}$ больше чем флуоресценции $I_{\text{фл}}$. В максимумах их отношение $I_{\text{ф}}/I_{\text{фл}}=1.4$. Спектры возбуждения флуоресценции и фосфоресценции различаются (рис. 2 и 3).

Спектр люминесценции поликристаллов дибензофурана имеет интенсивный максимум у 345 нм и очень слабую фосфоресценцию, с размытой колебательной структурой (рис. 1б). Отношение интенсивностей фосфоресценции и флуоресценции в максимумах 412 нм и 345 нм $I_{\text{ф}}/I_{\text{фл}}=0.11$. Спектры возбуждения флуоресценции и фосфоресценции, как и в случае флуорена, не совпадают (рис. 2 и 3).

Для поликристаллов дибензотиофена наблюдается картина, сходная с дибензофураном - интенсивная флуоресценция с одним основным максимумом у 358 нм и слабая, плохо разрешенная фосфоресценция (рис. 1в). В максимумах спектров фосфоресценции (455–475 нм) и флуоресценции (358 нм) относительная интенсивность фосфоресценции $I_{\text{ф}}/I_{\text{фл}}$ составляет 0.17. Спектры возбуждения флуоресценции и фосфоресценции различаются (рис. 2 и 3).

В спектрах люминесценции поликристаллов карбазола, в отличие от остальных образцов, наблюдалась только очень интенсивная фосфоресценция с тремя разрешенными максимумами 402, 443, 419 нм (рис. 1г). Спектр возбуждения при регистрации на длине волны 475 нм лежит в области 250-420 нм и имеет хорошо разрешенную колебательную структуру (рис. 3).

Спектры возбуждения флуоресценции исследованных соединений обладают зеркальной симметрией со спектрами излучения.

Итак, общим у всех исследованных соединений является появление фосфоресценции при комнатной температуре при переходе от растворенного состояния к поликристаллическому. Фосфоресценция при комнатной температуре для поликристаллов бензойной кислоты с примесями полифенилов наблюдалась нами ранее [8-12].

Обсуждение

При переходе от растворенного состояния к кристаллическому для всех исследованных соединений наблюдается батохромное смещение спектров флуоресценции и появление при комнатной температуре фосфоресценции различной относительной интенсивности. Длинноволновый сдвиг флуоресценции является характерным для такого изменения фазового состояния [6]. Появление фосфоресценции при комнатной температуре в спектрах поликристаллов может происходить при изменении констант скоростей переходов в молекулах, находящихся в кристаллическом состоянии. Фиксация молекулы в кристаллической ячейке приводит к «вымораживанию» колебательных степеней свободы, по которым происходит безызлучательная деградация энергии с T_1 уровня, что приводит к увеличению квантового выхода фосфоресценции. В соединениях ряда флуорена при замене группы CH_2 на O, S и NH наблюдается последовательное уменьшение разности энергии между первыми синглетным S_1 и триплетным T_1 уровнями. В молекуле флуорена $\Delta E (S_1 \rightarrow T_1) = 9500$, дибензофурана - 8500, дибензотиофена - 6000, карбазола - 5000 см^{-1} [6]. Величина синглет-триплетного расщепления зависит от растворителя, однако закономерное уменьшение $\Delta E (S_1 \rightarrow T_1)$ в ряду CH_2 , O, S, NH соблюдается в различных растворителях [5]. Соответственно увеличивается в этом ряду и вероятность $S_1 \rightarrow T_1$ интерконверсии. Таким образом, карбазол должен обладать в этом ряду наибольшим квантовым выходом в триплетное состояние.

Относительный квантовый выход фосфоресценции $\Phi_{\text{ф}}/\Phi_{\text{фл}}$ в твердых растворах при 77 К увеличивается в ряду CH_2 , O, S [5]. Исключением является карбазол, что свидетельствует о большей скорости безызлучательной деградации $K_{T_1 \rightarrow S_0}$ в нем по сравнению с другими соединениями ряда.

В кристаллическом состоянии относительный квантовый выход фосфоресценции увеличивается по

сравнению с твердым раствором у флуорена и карбазола и уменьшается у дибензотиофена и дибензофурана, причем у карбазола флуоресценция исчезает совсем (рис. 1г). Уменьшение $\Delta E (S_1 - T_1)$, вызванное кристаллическим сдвигом, т. е. понижением S_1 уровня в кристаллическом состоянии для всех соединений, примерно одинаково [14], что не должно приводить к изменению в ряду соотношения квантовых выходов в триплетное состояние. В этом случае существенное изменение относительных квантовых выходов фосфоресценции поликристаллов по сравнению с твердыми растворами может происходить из-за значительного изменения соотношения констант скоростей излучательного перехода $T_1 \rightarrow S_0$ и безызлучательной деградации $T_1 \rightarrow S_0$.

Из данных ЭПР известно, что карбазол и флуорен имеют компоненты поляризации первой полосы поглощения, перпендикулярные плоскостям этих молекул, а дибензофуран и дибензотиофен не имеют. В случае флуорена, вероятнее всего, эти компоненты возникают из вибронного взаимодействия с высоковозбужденными состояниями, которые имеют внеплоскостную поляризацию. Для карбазола установлено, что причиной внеплоскостных компонент является взаимодействие между $\pi\pi^*$ и высоковозбужденными $\pi\pi^*$ или $\sigma\pi^*$ состояниями, поляризованными перпендикулярно плоскости молекулы. У дибензотиофена вибронные взаимодействия почти отсутствуют, и S_1 является практически чисто электронным. Вероятно, в молекулах карбазола и флуорена в кристалле увеличивается взаимодействие уровней разной орбитальной природы. Разрешенность спин-орбитального и дипольного взаимодействий между состояниями смешанной орбитальной $\sigma\pi$ природы приводит к увеличению констант скоростей интеркомбинационных переходов. В общем случае должно происходить большее увеличение скорости излучательного перехода $T_1 \rightarrow S_0$, поскольку она определяется суммой матричных элементов оператора H_{S_0} , спин-орбитального взаимодействия между синглетными и триплетными состояниями $\langle S_n | \hat{H}_{S_0} | T_1^\alpha \rangle$ и $\langle S_0 | \hat{H}_{S_0} | T_n^\alpha \rangle$. В то же время константы скоростей безызлучательных переходов, в том числе интеркомбинационных, пропорциональны квадрату одного матричного элемента между взаимодействующими состояниями $\langle S_i | \hat{H}_{S_0} | T_j^\alpha \rangle$ [13]. Увеличение спин-орбитального взаимодействия между S_0 и T_1 уровнями проявляется также в появлении в спектрах возбуждения фосфоресценции карбазола, флуорена и дибензофурана вклада прямого $S_0 \rightarrow T_1$ поглощения.

Незначительная интенсивность фосфоресценции поликристаллов дибензофурана и дибензотиофена может быть также вызвана межмолекулярным взаимодействием - возмущающим эффектом внешнего атома. Плотная упаковка молекул в кристаллическом состоянии приводит к тому, что атомы кислорода или серы одних молекул оказывают тушащее действие на триплетные уровни соседних молекул. Как известно [5], спин-орбитальное влияние внешнего атома более значительно для тех молекул, в которых имеется и большее внутреннее возмущение (и, следовательно, больший квантовый выход фосфоресценции). В растворах дибензофуран и дибензотиофен имеют самые большие значения выходов фосфоресценции по сравнению с другими молекулами исследованного ряда.

$I_{\text{люм}}$, отн. ед

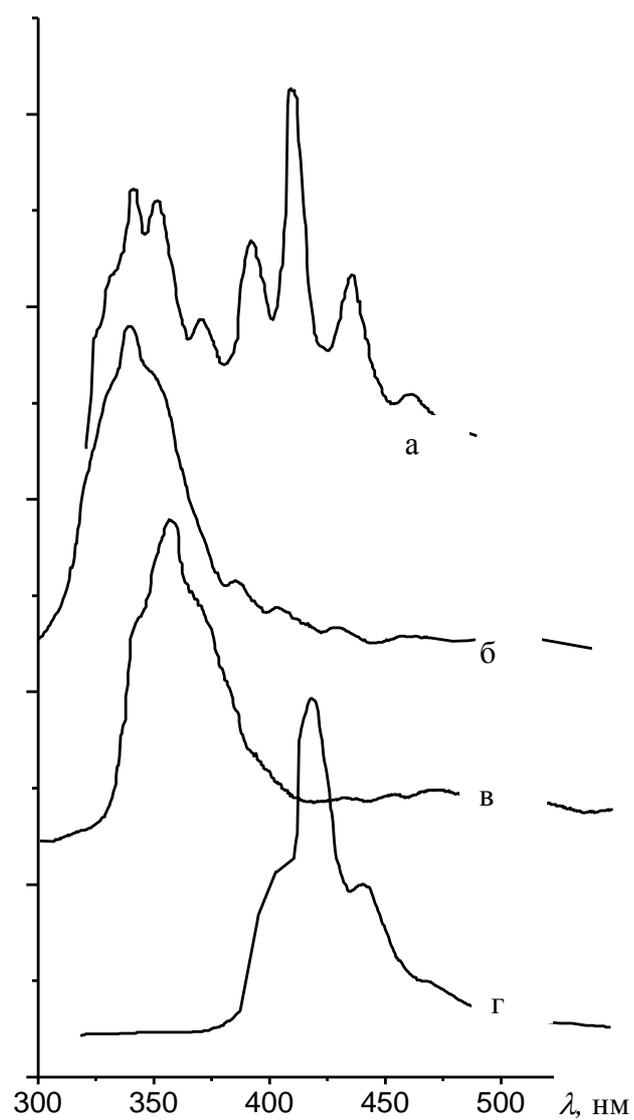


Рис. 1. Спектры люминесценции поликристаллов при $\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм;
а - флуорен, б - дибензофуран, в - дибензотиофен, г - карбазол

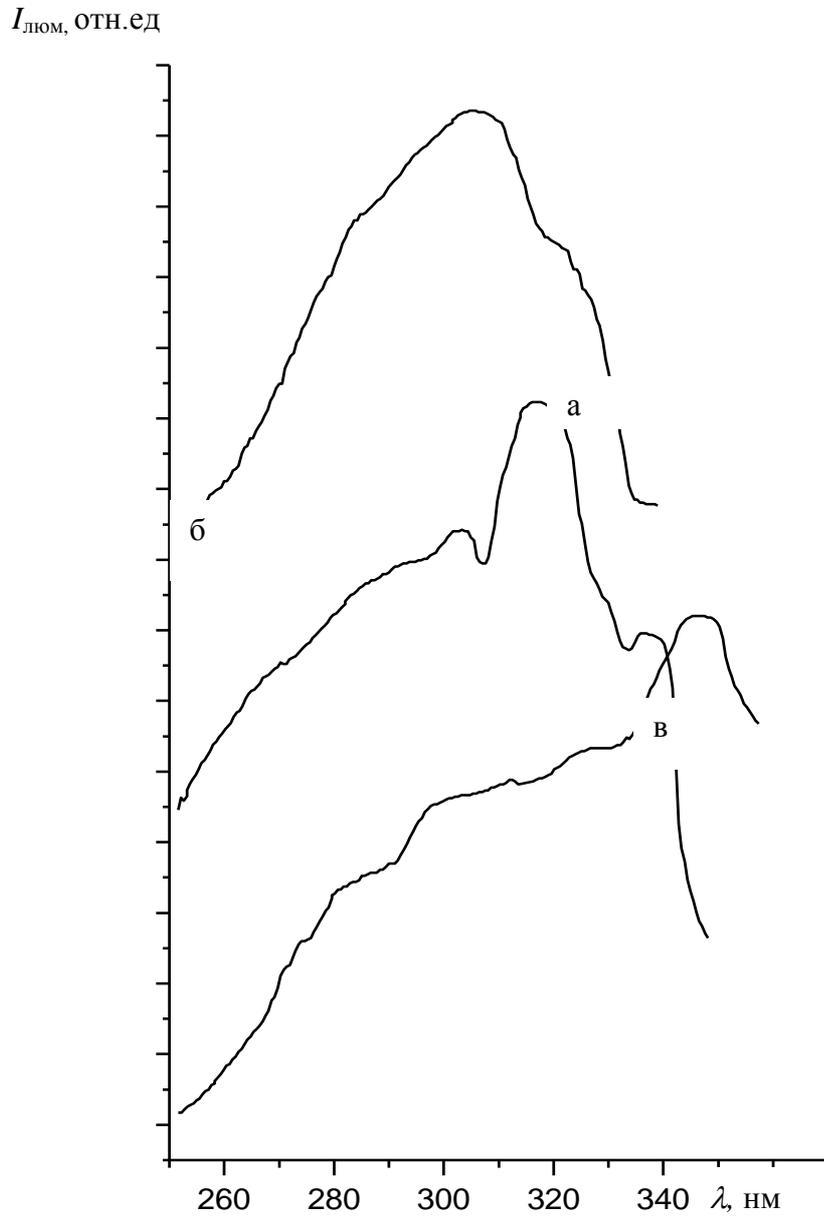


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции поликристаллов при $\lambda_{\text{рег}} = 360$ нм;
а – флуорен, б – дибензофуран, в – дибензотиофен

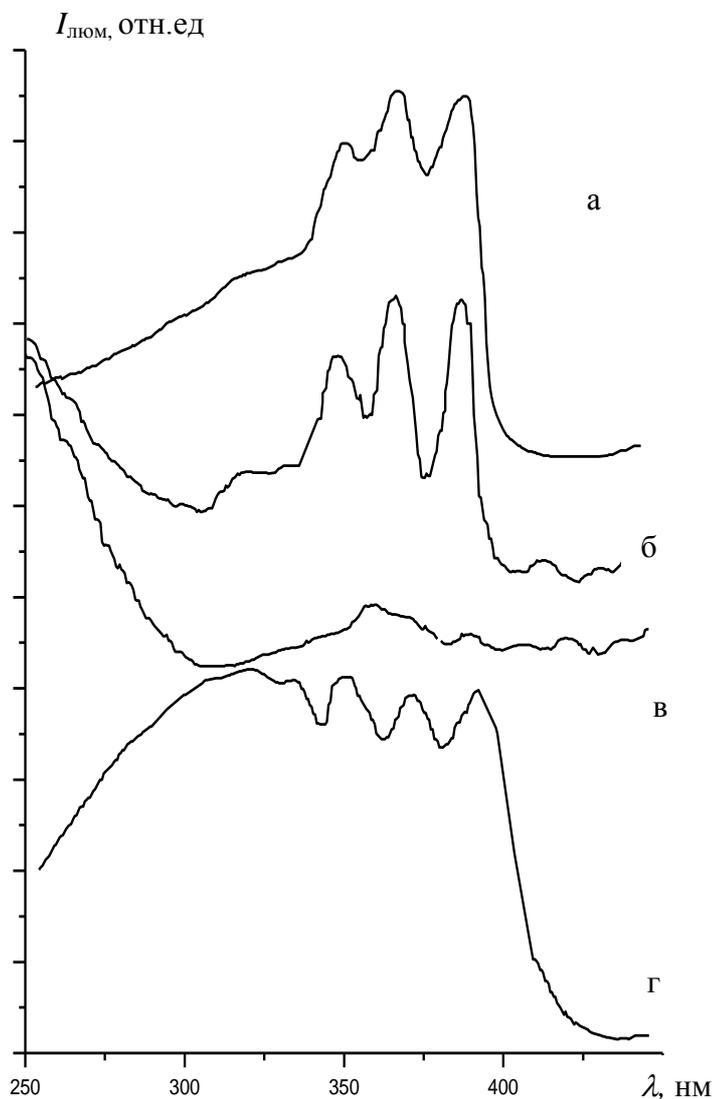


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции поликристаллов при $\lambda_{\text{рез}} = 475$ нм;
 а – флуорен, б – дибензофуран, в – дибензотиофен, г – карбазол.

Литература

1. Dufresne S., Roche I. U., Skalski T., Skene W. G. Insights into the Effect of the Ketylamine Group on the Fluorescence Deactivation of Oligofluorenes // Journal of Physical Chemistry. C. 2010. V. 114. P. 13106.
2. Pisharady S. K., Menon C. S., Kumar C. S., Gopinathan T. G. Effect of air annealing on the optical electrical and structural properties of carbazole thin films. // Materials Chemistry and Physics 2006. V. 100. P. 147.
3. Sainz-Rozas P. R., Isasi J. R. Gonzalez-Gaitano G. Spectral and photophysical properties of 2-dibenzofuranol and its inclusion complexes with cyclodextrins // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2005. V. 173. P. 319.
4. Jepsen T. H., Larsen M., Jørgensen M., Solanko K. A., Bond A. D., Kadziola A., Nielsen M. B. Synthesis of Functionalized Dibenzothiophenes – An Efficient Three-Step Approach Based on Pd-Catalyzed C–C and C–S Bond Formations // European Journal of Organic Chemistry 2011. V. 1. P. 53.
5. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972. 442 с.
6. Нурмухаметов Р. Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М.: Химия. 1971. 215 с.

7. *Reppart W. J., Gallucci J. C., Ludstedt A. P., Gerkin R. E.* Order and disorder in the structure of dibenzofuran, $C_{12}H_8O$. // *Acta Crystallographica Section C* 1984. V. 40. № 6. P. 1572.
8. *Зароченцева Е. П., Коротков В. И., Олейник Я. П., Холмогоров В. Е.* Исследования роли стерического фактора, гетерогенности и тяжелого атома на перенос энергии в смешанных молекулярных поликристаллах органических соединений // *Оптика и спектроскопия*. 1994. Т. 77. № 4. С. 597.
9. *Zarochentseva E. P., Korotkov V. I., Oleinik Ya. P., Kholmogorov V. E.* Luminescence of benzoic acid polycrystals doped with n-terphenyl and n-quaterphenyl // *Optics and Spectroscopy*. 1994. Т. 77. № 4. С. 525-528.
10. *Zarochentseva E. P., Korotkov V. I., Oleinik Ya. P., Kholmogorov V. E.* Phosphorescence of diphenyl-doped benzoic acid polycrystals at room temperature // *Optics and Spectroscopy*. 1994. Т. 77. № 4. С. 529-532.0.
1. *Zarochentseva E. P., Korotkov V. I., Oleinik Ya. P., Kholmogorov V. E.* Luminescence of benzoic acid polycrystals doped with bromated diphenyls. // *Optics and Spectroscopy*. 1996. Т. 81. № 4. С. 570-573.
11. *Zarochentseva E. P., Korotkov V. I., Oleinik Ya. P., Kholmogorov V. E.* Luminescence of benzoic acid polycrystals doped with bromated p-terphenyls // *Optics and Spectroscopy*. 1996. Т. 81. № 5. С. 695-699.
12. *Броуде В. Л., Рашба Э. И., Шека Е. Ф.* Спектроскопия молекулярных экситонов. М.: Энергоиздат. 1981. 248 с.