

Сенсибилизированная люминесценция в примесных кристаллах триптицена и фенантрена

Носова Д. А.¹, Кушаева М. А.², Зароченцева Е. П.³, Высоцкая С. О.⁴,
Клемешева Н. А.⁵, Цыганенко А. А.⁶

¹Носова Дарья Алексеевна / Nosova Darja Alekseevna - магистр физики;

²Кушаева Мата Алавдиевна / Kushaeva Mata Alavdievna - магистр физики;

³Зароченцева Елена Петровна / Zarochentseva Elena Petrovna – кандидат физико-математических наук, старший преподаватель;

⁴Высоцкая Софья Олеговна / Vysotskaya Sofja Olegovna – кандидат физико-математических наук, доцент;

⁵Клемешева Нина Алексеевна / Klemesheva Nina Alekseevna - магистр физики, инженер;

⁶Цыганенко Алексей Алексеевич / Tsyganenko Aleksey Alekseevich – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой, кафедра общей физики–2, физический факультет,

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург

Аннотация: изучены спектры люминесценции и возбуждения люминесценции поликристаллов триптицена и фенантрена с различными примесями. Сенсибилизированная люминесценция наблюдалась для систем фенантрен-терфинил и триптицен-дифенил. Сделан вывод о резонансном переносе энергии электронного возбуждения.

Abstract: the luminescent and excitation spectra of the doped polycrystalline phenanthrene and triptycene have been studied. Sensitized luminescence was observed in phenanthrene-terphenyl and triptycene-diphenyl systems. The conclusion about the resonance energy transfer of electronic excitation was made.

Ключевые слова: сенсибилизированная люминесценция, перенос энергии, триптицен, фенантрен, примесные поликристаллы.

Keywords: sensitized luminescence, energy transfer, triptycene, phenanthrene, doped polycrystals.

Введение

Как известно, в примесных поликристаллах возможен перенос энергии электронного возбуждения между молекулами матрицы и примеси. Если в результате такого переноса возникает люминесценция, то она является сенсибилизированной, то есть такой, когда поглощение света одними молекулами приводит к люминесценции других.

Перенос энергии электронного возбуждения происходит в различных средах и любых фазовых состояниях, в упорядоченных и неупорядоченных системах. Это явление играет важную роль в фотопроцессах сложных органических молекул в конденсированной среде. Происходящая трансформация поглощенной энергии ответственна за большинство фото- и биохимических реакций [1].

Наряду с сенсибилизированной люминесценцией (СЛ) также наблюдается широкий круг явлений, сопровождающих дезактивацию фотовозбуждения, таких как перенос заряда [2], тушение люминесценции, агрегатно-индуцированная люминесценция [3].

СЛ в примесных органических поликристаллах может быть обусловлена как переносом энергии от матрицы к примеси, так и наоборот.

Согласно теории Фёрстера, вероятность переноса энергии между донором и акцептором пропорциональна интегралу перекрытия спектров люминесценции донора и поглощения акцептора [1].

Очевидно, что в случае бинарных (примесных) молекулярных кристаллов процессы переноса энергии определяются взаимным расположением синглетных и триплетных уровней матрицы и примеси. Из закона сохранения энергии следует, что обязательным условием осуществления таких переносов является выполнение соотношений:

$$\Delta E(S_1 - S_0)_{\text{донор}} \geq \Delta E(S_1 - S_0)_{\text{акцептор}}$$

или

$$\Delta E(T_1 - S_0)_{\text{донор}} \geq \Delta E(T_1 - S_0)_{\text{акцептор}} \quad (1),$$

где величина $\Delta E(S_1 - S_0)$ – это разность между энергиями первого возбужденного синглетного S_1 и основного S_0 состояний молекулы, а $\Delta E(T_1 - S_0)$ – разность между энергиями первого возбужденного триплетного T_1 и основного S_0 состояний молекулы.

Таким образом, при рассмотрении возможности сенсибилизированной люминесценции необходимо, в первую очередь, оценить $\Delta E(S_1 - S_0)$ для исследуемых молекул. Обычно это делается по пересечению нормированных спектров флуоресценции и поглощения или приближенно по коротковолновому краю полосы люминесценции.

Однако следует отметить, что для возникновения сенсibilизированной люминесценции соответствующего соотношения энергетических уровней, также как и упомянутого перекрытия спектров люминесценции донора и поглощения акцептора, может оказаться недостаточно. Существует большое количество факторов, способствующих, или, наоборот, мешающих этому явлению.

На вероятность переноса энергии в большой степени может влиять характер вхождения примесной молекулы в решетку матрицы, её ориентация, деформация самой молекулы и её окружения и другие структурные факторы [4, 5].

Деформация молекул и влияние окружения изменяют не только их фотофизические свойства, но и реакционную способность. Поэтому изучение примесных молекулярных кристаллов может иметь большое значение для определения фотохимических свойств молекул в гетерогенных системах на границе раздела фаз.

Критерии возможности возникновения сенсibilизированной люминесценции не являются до конца выясненными.

Таким образом, основной задачей данной работы являлось исследование возможности возникновения сенсibilизированной люминесценции для примесных кристаллов триптицена и фенантрена.

В УФ-спектрах триптицена характеристическими являются коротковолновые полосы поглощения на 263, 271 и 278 нм [6], что позволяет рассматривать его как потенциального донора энергии.

Фенантрен известен как донор энергии, причем как в качестве матрицы, так и примеси [7-9]. Достаточная протяженность спектра возбуждения люминесценции кристаллического фенантрена (относительно спектров паров и растворов) в длинноволновую область (280–390 нм) [10] не исключает возможности его проявления и в роли акцептора энергии.

В качестве примесей в работе использовались дифенил, триазол, акридин и терфенил.

Экспериментальная часть

Промышленные образцы исследуемых веществ перед использованием были очищены методом зонной плавки, их чистота составляла не менее 99,9 %.

Плавление смеси исходных продуктов (матрица и примесь) в требуемом соотношении производилась в кюветах из увиолевого стекла толщиной 1,5 мм, помещенных в термостат при температуре на 5 градусов выше температуры плавления матрицы. Относительная погрешность концентраций не превышала 5 %.

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции регистрировались на спектрофлуориметре «Флюорат-02 ПАНОРАМА» с пределом погрешности установки длины волны не более 3 нм. При этом производилась автоматическая коррекция регистрируемого сигнала по опорному сигналу.

Результаты

Спектры матриц. В спектрах люминесценции и возбуждения люминесценции расплава чистого триптицена присутствуют полосы с максимумами 295 нм и 268 нм соответственно (таблица 1).

В спектрах люминесценции фенантрена наблюдаются четыре отчетливых полосы (390, 408, 432 и 460 нм). Наибольшую интенсивность при этом имеет максимум люминесценции 408 нм. Спектр возбуждения люминесценции характеризуется наиболее интенсивным длинноволновым максимумом при 370 нм (таблица 2).

Спектры примесей и примесных образцов. Положения максимумов в спектрах люминесценции и возбуждения люминесценции примесей и примесных образцов приведены в таблицах 1 и 2.

Длина волны возбуждающего излучения для исследуемых бинарных кристаллов выбиралась в полосе поглощения донора энергии, который определялся исходя из оценочных значений $\Delta E(S_1 - S_0)$ матрицы и примеси (табл. 1 и 2).

Оценка величины $\Delta E(S_1 - S_0)$ производилась следующим образом:

$$\Delta E(S_1 - S_0) = \frac{hc}{\lambda},$$

где λ соответствует коротковолновому краю спектра люминесценции. Тогда, если $h = 4,13 \cdot 10^{-15} \text{ эВ} \cdot \text{с}$; $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ м/с}$, а значение λ выражено в нм, то

$$\Delta E = \frac{4,13 \cdot 10^{-15} \text{ эВ} \cdot \text{с} \cdot 3,00 \cdot 10^8 \text{ м/с}}{\lambda \cdot 10^{-9} \text{ м}} = \frac{12,40}{\lambda} 10^2 \text{ эВ}. \quad (2)$$

Таблица 1. Свойства индивидуальных и примесных кристаллов на основе триптицена. Положение главного максимума подчеркнuto

Образец	Максимум спектра возбуждения, нм	Максимум спектра люминесценции, нм	$\lambda_{\text{соотв.}} (S_1 - S_0)$, нм	$\Delta E(S_1 - S_0)$, эВ
Матрица:				
Триптицен	<u>268</u>	<u>295</u>	290	4,28
Примесь:				

Триазол	<u>370</u> , 250	<u>420</u>	380	3,26
Дифенил	<u>305</u> , 275	<u>325</u> , 338, 350, 375, 395, 420, 460	320	3,87
Примесные кристаллы				
			Наличие СЛ	
Триптицен-триазол, C = 10 ⁻² моль/моль	<u>268</u>	<u>292</u>	Нет СЛ	
Триптицен-дифенил, C = 5·10 ⁻² моль/моль	268, 300	<u>350</u> , 375, 395, 410, 430, 460	СЛ примеси	

Таблица 2. Свойства индивидуальных и примесных кристаллов на основе фенантрена.
Положение главного максимума подчёркнуто

Образец	Максимум спектра возбуждения, нм	Максимум спектра люминесценции, нм	$\lambda_{\text{соотв.}}$ (S ₁ -S ₀), нм	$\Delta E(S_1-$ S ₀), эВ
Матрица:				
Фенантрен	<u>370</u> , 388, 350, 315, 270	<u>408</u> , 390, 432, 460	380	3,26
Примесь:				
Акридин	<u>470</u> , 438, 375	510	480	2,58
Терфенил	<u>340</u> , 290	<u>370</u> , 390	360	3,44
Примесные кристаллы				
			Наличие СЛ	
Фенантрен-акридин, C = 10 ⁻² моль/моль	<u>370</u> , 388, 350, 315, 270	<u>408</u> , 390, 432, 460	Нет СЛ	
Фенантрен-терфенил, C = 10 ⁻² моль/моль	полоса 270-370	<u>408</u> , 390, 432, 460	СЛ матрицы	

В спектре люминесценции примесных кристаллов триптицена с триазолом при возбуждении в полосе поглощения матрицы ($\lambda=268$ нм) наблюдается смещенный в коротковолновую сторону (с 295 на 292 нм) максимум, характерный для триптицена. Максимум на 420 нм, регистрируемый в спектре люминесценции триазола, отсутствует. Спектр возбуждения примесного кристалла практически не отличается от спектра возбуждения матрицы.

При внедрении в триптицен дифенила в случае возбуждения матрицы ($\lambda=268$ нм) люминесценция последней на $\lambda=295$ нм отсутствовала, и наблюдалась интенсивная люминесценция примеси. При этом исчезали первые два пика колебательной структуры дифенила ($\lambda=395$ и 375 нм).

Для выяснения, наблюдается ли в данном случае люминесценция именно дифенила, была изучена концентрационная зависимость спектра люминесценции триптицена с примесью дифенила при возбуждении с $\lambda_{\text{возб}}=268$ нм. При увеличении концентрации примеси вдвое, с $5 \cdot 10^{-2}$ до 10^{-1} моль/моль интенсивность люминесценции увеличивалась почти в два раза, что подтверждает предложенное отнесение.

Спектральные проявления терфенила не наблюдаются в случае легирования им фенантрена. Положения максимумов в спектре примесного образца соответствуют люминесценции фенантрена, а интенсивность возрастает по сравнению с образцом без примеси пропорционально концентрации примеси.

В спектрах люминесценции фенантрена (донор энергии) с примесью акридина при возбуждении в полосе поглощения матрицы ($\lambda=370$ нм) наблюдались только пики, соответствующие люминесценции фенантрена.

Обсуждение

Как видно (таблица 1), в спектрах кристаллов триптицена с примесью триазола присутствуют максимумы, характерные только для триптицена. Люминесценция примеси не обнаружена. При этом положения главных максимумов в спектре люминесценции донора энергии ($\lambda_1=295$ нм) и в спектре

возбуждения акцептора энергии ($\lambda_2=370$ нм) отличаются на 75 нм. Аналогичная картина наблюдается для системы фенантрен-акридин, где разница между λ_1 и λ_2 составила 62 нм.

В случае легирования триптицена дифинилом возникла сенсibilизированная люминесценция примеси (таблица 1), подтвержденная концентрационной зависимостью. Исчезновение первых двух пиков колебательной структуры дифенила возможно обусловлено спецификой его фиксации в матрице. Значения λ_1 и λ_2 составляют 295 и 305 нм соответственно (таблица 1) и различаются всего на 10 нм.

В примесных кристаллах фенантрена наблюдалась сенсibilизированная люминесценция матрицы в случае использования в качестве примеси терфенила (таблица 2). Данные выводы следуют из увеличения интенсивности люминесценции примесных образцов при возбуждении в полосе поглощения примеси и отсутствия проявления примеси в спектрах люминесценции. При этом значения λ_1 и λ_2 совпадали.

Полученные нами спектры люминесценции и возбуждения люминесценции примесных кристаллов на основе триптицена и фенантрена подтверждают, что соотношение энергетических уровней (1) не является достаточным условием возникновения сенсibilизированной люминесценции.

Как видно из таблицы 1 и 2, сенсibilизация происходила или в случае совпадения главных максимумов в спектре люминесценции донора энергии (λ_1) и спектре возбуждения акцептора энергии (λ_2) (фенантрен-терфинил: $\lambda_1=\lambda_2=370$ нм), или в случае их отличия на 10 нм (триптицен-дифенил: $\lambda_1=295$ нм, $\lambda_2=305$ нм).

Другими словами, передача энергии электронного возбуждения имела место в системах с наибольшим перекрытием спектра излучения молекулы донора со спектром поглощения молекулы акцептора. Это позволяет сделать заключение о применимости теории Фёрстера в исследованных примесных кристаллах и резонансном характере переноса энергии.

Литература

1. *Агранович В. М., Галанин М. Д.* Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука, 1978. 384 с.
2. *Korotkov V. I., Visotskaya S. O., Jasnikov I. N., Akimov I. A., Evstrapov A. A.* Surface nanocrystal hydrogen-bonded complex for photochemical water splitting // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2008. V. 196. № 2-3. P. 138-142.
3. *Носова Д. А., Зароченцева Е. П., Высоцкая С. О., Клемешева Н. А., Коротков В. И.* Влияние кристаллической структуры на агрегатно-индуцированную люминесценцию производных аминокислоты // *Оптика и спектроскопия*. 2014. Т. 117. № 6. С. 907.
4. *Китайгородский А. И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.
5. *Броуде В. Л., Рашба Э. И., Шека Е. Ф.* Спектроскопия молекулярных экситонов. М.: Энергоиздат, 1981.
6. *Bartlett P. D., Lewis E. S.* Bicyclic structures prohibiting the walden inversion. Further studies on triptycene and its derivatives, including 1-bromotriptycene // *Journal of American Chemical Society*. 1950. V. 72. № 2. p. 1005-1009.
7. *Harrigan E. T., Hirota N.* Experimental Investigations of Temperature and Host Effects on the Phosphorescent Triplet State in Mixed Organic Crystals // *Journal of Chemical Physics*. 1968. V. 49. P. 2301.
8. *Palewska K., Meister E. C., Wild U. P.* Total luminescence spectra of aromatic hydrocarbons in n-alkanes: Molecules in Shpolskii-sites and in glass-like regions // *Journal of Luminescence*. 1991. V. 50. P. 47.
9. *Pujari S. R., Bhosale P. N., Rao P. M. R., Patil S. R.* Sensitized monomer fluorescence and excitation energy transfer in perylene-doped phenanthrene in crystalline and in polymer matrix // *Materials Research Bulletin*. 2002. V. 37. P. 439.
10. *Hornoyak I.* Sensitized luminescence in thin layers. III. phenanthrene-naphthacene system // *Journal of Luminescence*. 1972. V. 5. P. 132.