

02

## Влияние тяжелых атомов на компоненты дублета спектра флуоресценции трифенилена в четыреххлористом углероде

© М.И. Дерябин, М.В. Ерина<sup>✉</sup>, Д.П. Валюхов

Северо-Кавказский федеральный университет,  
355017 Ставрополь, Россия

<sup>✉</sup> e-mail: Shishlina@mail.ru

Поступила в редакцию 21.01.2021 г.

В окончательной редакции 19.04.2021 г.

Принята к публикации 26.04.2021 г.

Исследованы распределение интенсивности и кинетика компонентов дублета спектра флуоресценции трифенилена в замороженном растворе четыреххлористого углерода. Установлена зависимость влияния тяжелых атомов (хлора) от ориентации молекул трифенилена в кристаллической решетке четыреххлористого углерода для запрещенных по спине и запрещенных по симметрии переходов.

**Ключевые слова:** трифенилен, четыреххлористый углерод, спектр флуоресценции, мультиплеты, тяжелые атомы.

DOI: 10.21883/OS.2021.08.51195.1816-21

### Введение

Квазилинейчатые спектры люминесценции ряда органических соединений, внедренных в кристаллическую решетку *n*-парафинов (эффект Шпольского), часто имеют мультиплетную структуру [1]. Мультиплетная структура квазилинейчатых спектров наблюдалась и в примесных кристаллах нафталина, бензофенона [2], четыреххлористого углерода [3–5] и др. Согласно общепринятой точке зрения, наличие мультиплетов в тонкоструктурных спектрах таких систем обусловлено образованием нескольких типов пространственно разделенных излучающих центров [1–3]. Спектры этих центров идентичны, но немного смещены по шкале длин волн. Поляризация люминесценции компонентов мультиплетов отличается друг от друга, что указывает на различную ориентацию примесных молекул, ответственных за эти центры, в кристалле [6–8]. Этот механизм образования мультиплетов также подтверждают влияние скорости замораживания раствора [9] и спектрального состава возбуждающего света [10] на распределение интенсивности между компонентами мультиплета.

В результате запрета по симметрии интенсивность 0–0-полосы и полос полностью симметричных колебаний в спектре флуоресценции трифенилена в *n*-парафиновых матрицах при 77 и 4 К очень слабая [3,5]. Следствием запрета по спине *T*–*S*<sub>0</sub>-перехода является большое время затухания его флуоресценции (в гептане при 77 К  $\tau = 14.3$  с [3]). Присутствие тяжелых атомов в составе молекул растворителя увеличивает вероятность обоих запрещенных переходов [3,5,11]. В результате увеличивается интенсивность 0–0-полосы и полос полностью симметричных колебаний относительно полностью симметричных колебаний [11] и уменьшается время затухания флуоресценции [3]. По этой причине 0–0-квазилиния

спектра флуоресценции трифенилена в четыреххлористом углероде становится максимальной [3–5,11], а время ее затухания уменьшается в 8 раз [3] в сравнении с гептановым раствором при 77 К.

Авторы работ [4,5,11] исследовали влияние тяжелого атома, входящего в состав кристаллической матрицы (четырёххлористого углерода) на интенсивность 0–0-полосы полностью симметричных и полностью несимметричных колебательных полос спектра одного компонента дублета и не сравнивали с распределением интенсивности между полосами в спектре другого компонента. В этих работах также приводится время затухания флуоресценции трифенилена в четыреххлористом углероде ( $\tau = 1.70$  с) со ссылкой на работу [3], хотя авторами [3] показано, что времена затухания флуоресценции компонент дублета отличаются и равны 1.87 и 1.65 с. Величина  $\tau = 1.70$  с является средней.

Сравнение спектров флуоресценции трифенилена в четыреххлористом углероде при 4 К, представленных в [4] и [5], указывает на различную зависимость интенсивности флуоресценции компонент дублета от способа возбуждения, а следовательно, и среднего времени ее затухания. При возбуждении ртутной лампой высокого давления через фильтр 313 нм в [4] интенсивность флуоресценции компонент дублета приблизительно одинакова. При возбуждении азотным лазером ЛГИ-21 ( $\lambda = 337$  нм) интенсивность длинноволновой компоненты в 4–5 раз больше, чем коротковолновой. Эту селективность возбуждения азотным лазером ЛГИ-21 по отношению к компонентам мультиплета мы использовали ранее при исследовании влияния тяжелых атомов на спектр и кинетику флуоресценции компонент дублета трифенилена в бромбензоле при 77 К, которые плохо разрешаются [12]. Показано, что распределение интенсивности в спектрах затухания флуоресценции

компонентов дублета различается. Причины этого различия были не установлены.

Проведенный нами анализ квазилинейчатых спектров фосфоресценции высокого разрешения трифенилена в четыреххлористом углероде при 4 К, представленных в [4,5], показал также различное распределение интенсивностей в спектрах компонентов дублета. Причины этого различия, как и различия времен затухания фосфоресценции компонентов дублета, оставались неустановленными. С целью установления причины этих различий в настоящей работе оценен вклад 0–0-перехода, полносимметричных и неполносимметричных колебаний в константу скорости дезактивации триплетных возбуждений центров, ответственных за компоненты дублета спектра фосфоресценции.

## Объекты и методы исследования

Исследовался раствор трифенилена в четыреххлористом углероде с концентрацией  $5 \cdot 10^{-4}$  М в жидком азоте при 77 К. Трифенилен марки „хч“ дополнительно очищался методом зонной плавки. Четыреххлористый углерод марки „хч“ дополнительной очистке не подвергался. Критерием его чистоты служило отсутствие поглощения излучения, используемого для возбуждения люминесценции. Источником широкополосного возбуждающего света служила ксеноновая лампа высокого давления ДКСШ-150 с фильтром 313 nm ( $\Delta\lambda = 32$  nm). Источником монохроматического возбуждения являлся азотный лазер ЛГИ-21 ( $\lambda = 337$  nm). Спектр и кинетика регистрировались на спектрофлуориметрической установке, собранной на базе монохроматора СДМС с дифракционной решеткой  $1200 \text{ nm}^{-1}$ , работающей в первом порядке. Фотоприемная часть включала ФЭУ-79 и графопостроитель Н-307 (спектральная ширина  $\sim 6 \text{ cm}^{-1}$ ). Затухание фосфоресценции коротковолновой компоненты дублета исследовалось для спектрального участка  $\Delta\lambda = 0.4 \text{ nm}$  на коротковолновом крыле 0–0-полосы ( $\lambda = 428.5 \text{ nm}$ ) при возбуждении лампой ДКСШ-150 с фильтром 313 nm. Затухание фосфоресценции длинноволновой компоненты дублета исследовалось в максимуме ее 0–0-полосы ( $\lambda = 430.6 \text{ nm}$ ) при возбуждении лазером ЛГИ-21. Ослабление интенсивности возбуждающего света в 10 раз не влияло на распределение интенсивности в спектре компонентов и кинетику затухания их фосфоресценции при обоих способах возбуждения. Это указывало на отсутствие заметного влияния реабсорбции излучения триплетными молекулами трифенилена на регистрируемую интенсивность фосфоресценции [13]. При определении вклада 0–0-перехода полносимметричных и неполносимметричных колебаний в кинетику затухания использовались спектры высокого разрешения при 4 К, взятые из работ [4,5]. Определялась пиковая интенсивность линий, отнесение которых к соответствующему типу колебаний приведено также в [4,5].

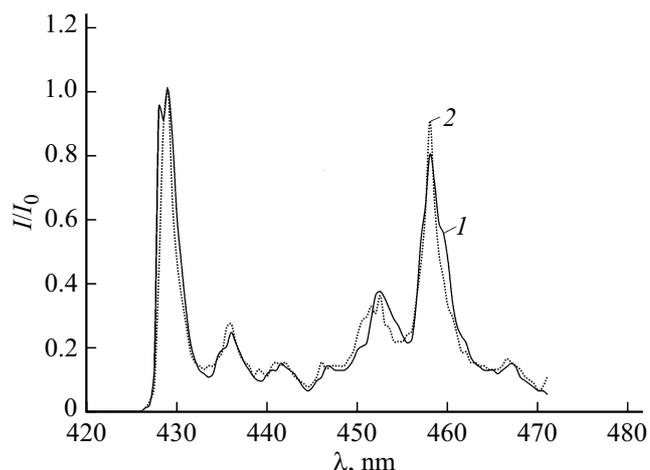


Рис. 1. Спектр фосфоресценции трифенилена в  $\text{CCl}_4$  при возбуждении ДКСШ-150 (кривая 1) и ЛГИ-21 (кривая 2).

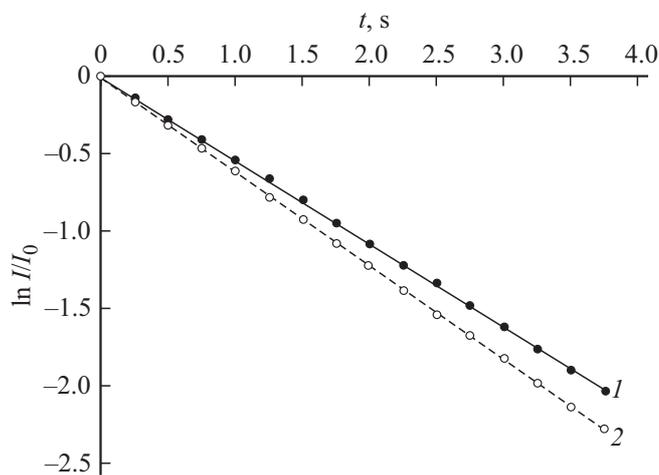


Рис. 2. Затухание фосфоресценции трифенилена в  $\text{CCl}_4$  при 77 К: 1 — коротковолновая компонента, 2 — длинноволновая компонента.

## Результаты и их обсуждение

В спектре фосфоресценции трифенилена в четыреххлористом углероде при 77 К наблюдается дублетная структура с максимумами на длинах волн  $\lambda_{01} = 429.2 \text{ nm}$  и  $\lambda_{02} = 430.6 \text{ nm}$  при широкополосном возбуждении лампой ДКСШ-150 с фильтром 313 nm (рис. 1, спектр 1), которая совпадает со спектром, приведенном в [3] при 77 К. При монохроматическом возбуждении лазером ЛГИ-21 проявляется селективность, и вклад коротковолновой компоненты становится незначительным (рис. 1, спектр 2), что соответствует спектру в [5] при 4 К и таком же возбуждении. Интенсивность полосы неполносимметричного колебания  $1605 \text{ cm}^{-1}$  (соответственно для компонент  $\lambda_1 = 461 \text{ nm}$  и  $\lambda_2 = 462.5 \text{ nm}$ ) увеличивается при лазерном возбуждении относительно интенсивности 0–0-полосы в 1.25 раз в сравнении с широкополосным возбуждением. Для спектров фосфоресценции

трифенилена высокого разрешения в четыреххлористом углероде при 4 К, приведенных в [4,5], данная величина составляет 2.3. Различное значение этой величины при 77 и 4 К обусловлено перекрытием полос спектров фосфоресценции компонентов дублета в первом случае. При этом отношение интенсивности 0–0-полосы к интенсивностям полос полносимметричных колебаний одинаково для обоих компонентов дублета. Эти факты указывают на то, что тяжелые атомы растворителя (хлора) оказывают различное влияние на запрещенные по спину и запрещенные по симметрии  $T-S_0$ -переходы центров, ответственных за различные компоненты дублета.

Мы оценили вклад чисто электронного 0–0-перехода совместно с полносимметричными колебаниями и общий вклад неполносимметричных колебаний в излучательную дезактивацию триплетных возбуждений обоих центров. Для этого были измерены времена затухания фосфоресценции коротковолновой компоненты с  $\tau_1 = 1.85$  s (рис. 2, кривая 1) и длинноволновой компоненты с  $\tau_2 = 1.64$  s (рис. 2, кривая 2), значения которых на 0.01 s отличаются от величин, приведенных в [3], что лежит в пределах ошибки 0.03 s. Из значений этих величин были определены константы скоростей излучательной дезактивации триплетных возбуждений обоих центров,  $k_1^r$  и  $k_2^r$  соответственно. При этом учитывалось, что внешние тяжелые атомы усиливают в основном излучательные переходы [4,14,15], а константа скорости безызлучательной дезактивации триплетных возбуждений трифенилена такая же, как в гексане при 77 К,  $k^{nr} = 0.04$  s<sup>-1</sup> [5]. С учетом этого  $k_1^r = 0.500$  s<sup>-1</sup> и  $k_2^r = 0.570$  s<sup>-1</sup>. Исходя из этих значений излучательных констант, суммарного вклада 0–0-перехода с полносимметричными колебаниями  $I_s/I$  и вклада неполносимметричных колебаний  $I_{ns}/I$  в полную интенсивность фосфоресценции  $I$  оценен их вклад в константу скорости дезактивации триплетных возбуждений обоих центров с использованием соответствующих выражений:

$$k_{1s}^r = k_1^r(I_{1s}/I), \quad k_{1ns}^r = k_1^r(I_{1ns}/I)$$

и

$$k_{2s}^r = k_2^r(I_{2s}/I) \quad \text{и} \quad k_{2ns}^r = k_2^r(I_{2ns}/I).$$

Величины  $I_{1s}/I = 0.682$ ,  $I_{1ns}/I = 0.318$ ,  $I_{2s}/I = 0.460$  и  $I_{2ns}/I = 0.540$  определены по исправленным спектрам фосфоресценции трифенилена в четыреххлористом углероде при 4 К из работ [4,5]. С учетом этих величин определены значения  $k_{1s}^r = 0.341$  s<sup>-1</sup>,  $k_{1ns}^r = 0.159$  s<sup>-1</sup>,  $k_{2s}^r = 0.262$  s<sup>-1</sup>,  $k_{2ns}^r = 0.308$  s<sup>-1</sup>. Следовательно, излучательная константа скорости запрещенных по симметрии переходов длинноволновых центров в 1.30 раза меньше соответствующей величины коротковолновых центров, а для запрещенных по спину переходов эта величина в 1.94 раза больше, чем у коротковолновых центров.

## Выводы

Влияние тяжелых атомов на запрещенные по спину и запрещенные по симметрии переходы зависит от ориентации молекул трифенилена в кристаллической решетке четыреххлористого углерода.

Атомы хлора в большей степени усиливают запрещенные по спину переходы длинноволновых, чем коротковолновых центров, и соответственно в меньшей степени усиливают запрещенные по симметрии переходы.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Шпольский Э.В. // УФН. 1963. Т. 80. № 2. С. 255.
- [2] Кумрей Н.Д., Клишев Г.В., Мельник В.И., Терещенко А.Г., Злоба Д.И., Шербан Д. // Журн. прикл. спектр. 2013. Т. 80. № 4. С. 532.
- [3] Бутлар В.А., Гребеничиков Д.М. // Опт. и спектр. 1967. Т. 22. № 5. С. 758.
- [4] Giachino G.G., Kearns D.R. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. N 10. P. 3886.
- [5] Коротаева Е.А., Наумова Т.М. // Журн. прикл. спектр. 1985. Т. 42. № 6. С. 948.
- [6] Lamotte M., Merle A.M., Jousset-Dubien J. // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 35. N 3. P. 410.
- [7] Горбачев С.М., Залесский И.Е., Нижнеков В.В. // Опт. и спектр. 1980. Т. 49. № 1. С. 71.
- [8] Персонов Р.И., Быковская Л.А. // Доклады АН СССР. 1971. Т. 199. № 2. С. 299.
- [9] Гребеничиков Д.М., Коврижных Н.А., Козлов С.А. // Опт. и спектр. 1974. Т. 37. № 2. С. 271.
- [10] Ребане К., Саари Т., Тамм Т. // Изв. Акад. Наук Эстонской ССР. 1970. Т. 2. С. 251.
- [11] Коротаева Е.А., Наумова Т.М. // Тонкоструктурная спектроскопия сложных молекул (к 60-летию эффекта Шпольского). М., 2012. С. 156.
- [12] Дерябин М.И., Ерина М.В., Валюхов Д.П. // Экологический вестник научных центров ЧЭС. 2020. Т. 17. № 3. С. 56.
- [13] Бутлар В.А., Гребеничиков Д.М., Солдунов В.В. // Опт. и спектр. 1965. Т. 18. № 6. С. 1079.
- [14] Najbar J., Chodkowska A. // J. Lumin. 1975/76. V. 11. P. 215.
- [15] Ymauchi S., Saigusa H., Asumi T. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. N 10. P. 5335.