

09 Триболюминесценция хризена при механическом растирании

© А.А. Тухбатуллин, Н.А. Панова, Г.Л. Шарипов

Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Россия
E-mail: adiska0501@gmail.com

Поступило в Редакцию 28 июня 2024 г.

В окончательной редакции 22 июля 2024 г.

Принято к публикации 28 июля 2024 г.

Исследовано свечение хризена и его изомеров (тетрацена, трифенилена) во время растирания микрокристаллов. Обнаружена триболюминесценция хризена со спектром, идентичным спектру его фотолюминесценции. Показано, что в атмосфере воздуха и аргона отсутствует газовая компонента спектра триболюминесценции в виде линий N_2 и Ar. Предложен механизм триболюминесценции хризена по типу электролюминесценции кристаллов при рекомбинации носителей заряда в электрическом поле кристаллического слоя. Выявлено, что низкий квантовый выход фотолюминесценции у центросимметричных кристаллов является одной из причин отсутствия регистрации их триболюминесценции.

Ключевые слова: триболюминесценция, хризен, квантовый выход, фотолюминесценция.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.01.59511.20043

Органические материалы широко применяются во многих оптических приборах благодаря их гибкости, возможности печати и простоте изготовления нужной формы без дополнительных энергозатрат [1]. Полиароматические углеводороды (ПАУ) и комплексы металлов с ароматическими лигандами также являются хорошими материалами для применения их в качестве триболюминесцентных составов для выявления разрушений различных конструкционных объектов [2,3]. В спектрах триболюминесценции (ТЛ) — свечение кристаллических тел при деструкции — подобных ароматических соединений наблюдается преимущественно „твердотельная“ компонента, т.е. собственное свечение кристалла. Усложнение структуры ПАУ позволяет регулировать интенсивность и положение максимума в спектрах свечения. Было показано, что одним из важных критериев возникновения ТЛ является нецентросимметричность кристаллов [2,4], способствующая эффективному разделению и рекомбинации зарядов при деструкции кристаллов. Однако в ряде случаев ТЛ обладают и центросимметричные кристаллы [2]. Большинство незамещенных ПАУ имеет центросимметричную кристаллическую структуру, ввиду этого ранее их ТЛ при ударном воздействии не удавалось обнаружить [5]. Однако в работе [6] нами была зарегистрирована ТЛ ряда ПАУ. Для тетрацена ТЛ не удалось зарегистрировать. Слабое свечение в этом случае связали с низким квантовым выходом фотолюминесценции (ФЛ): $\varphi = 0.002$ [7]. В связи с этим в настоящей работе проведены сравнительные исследования ТЛ изомерных ПАУ (хризена, тетрацена и трифенилена) для выявления влияния на ТЛ не только структуры кристаллов, но и квантового выхода их ФЛ.

Тетрацен, хризен и трифенилен (чистые для флуоресценции, производство Sigma-Aldrich) использованы без дополнительной очистки. Для приготовления растворов использовали этанол и бензол марки осч. Оборудова-

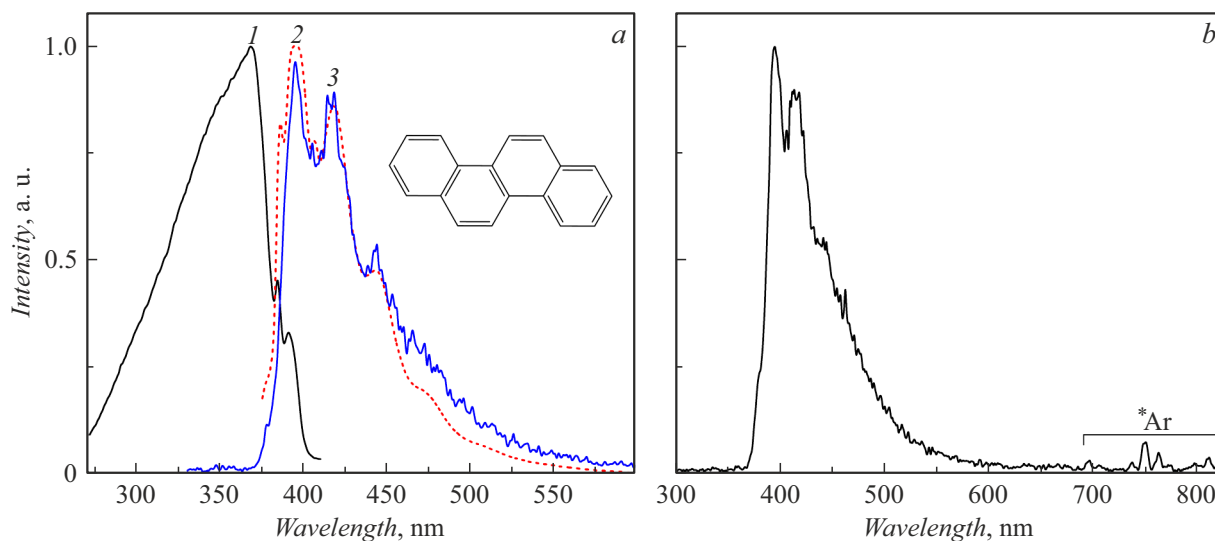
ние, методика возбуждения и регистрации спектров ТЛ подробно описаны ранее в работе [6]. Спектры возбуждения фотолюминесценции, спектры фото- и триболюминесценции, время жизни возбужденных состояний и квантовый выход ФЛ регистрировались при помощи спектрофлуориметров Fluorolog-3 и Zolix OmniFluo-900 (с интегрирующей сферой, используемой для измерения абсолютного квантового выхода).

Проведены исследования спектрально-люминесцентных характеристик для твердотельных образцов данных ПАУ и в растворах (см. таблицу). В растворах регистрируются полосы флуоресценции молекул тетрацена, хризена и трифенилена (электронные переходы S_1-S_0 [8]), для твердотельных ПАУ наблюдается смещение максимумов полос ФЛ в красную область. Также заметно различаются значения квантового выхода ФЛ (φ) твердотельных образцов и растворов этих ПАУ, особенно для микрокристаллов тетрацена. Низкий квантовый выход ФЛ тетрацена (см. таблицу), по-видимому, обусловлен тем, что в твердой фазе вероятность безызлучательной релаксации его ФЛ резко увеличивается, это, в частности, связано с эффектом увеличения поляризуемости [7].

Ранее нами была обнаружена ТЛ трифенилена во время растирания кристаллов с помощью мешалки [9]. Отметим, что свечение при ударном воздействии на твердотельные ПАУ не обнаружено [5]. В то же время трифенилен обладает хиральностью [10] в отличие от являющихся центросимметричными кристаллов тетрацена [11] и хризена [12]. В связи с этим ТЛ у нецентросимметричных кристаллов возбуждается более эффективно. Кроме того, во время механовоздействия, например, в атмосфере аргона или неона регистрируются линии атомов этих газов [9,13]. В данном случае механизм возникновения газофазного свечения связан с разрядными явлениями во время механического разрушения подобных твердотельных веществ. Напротив, во время

Люминесцентные характеристики ПАУ ($T = 297$ К)

ПАУ	λ_{\max} (ФЛ), nm	τ , ns	φ		ТЛ
			Кристаллы	Раствор (10^{-4} mol/l)	
Тетрацен	570, 664, 725	4.6	0.008	0.14	—
Хризен	395, 418, 444	22	0.41	0.14	+
Трифенилен	382, 408, 431, 457	7.2 (9%) 44.8 (91%)	0.33	0.13	+



a — спектр возбуждения ФЛ (1), спектр ФЛ (2) и спектр ТЛ (3) хризена. $\Delta\lambda = 0.5$ (1, 2) и 5 nm (3). *b* — спектр ТЛ хризена в атмосфере аргона. $\Delta\lambda = 5$ nm.

ТЛ centrosymmetric ПАУ разряды на поверхности кристаллов не возникают, на что указывает отсутствие свечения атомов инертных газов [6]. Это свидетельствует о том, что свечение во время ТЛ происходит по типу электролюминесценции кристаллов, т.е. оно возникает в электрическом поле кристаллического слоя в результате рекомбинации носителей заряда, а не за счет разрядов между разноименными заряженными поверхностями трещин в кристаллах [5,14]. В отличие от случая хирального трифенилена во время механовоздействия на centrosymmetric кристаллы хризена электризация происходит не столь эффективно. ТЛ в данном случае, как было показано в [6,15,16], возникает в результате образования локальной антисимметрии в твердом теле вдоль плоскостей упаковки в кристаллах и соответственно разделения разноименных зарядов на таких участках во время деформации. Однако в работе [17] на примере ТЛ сульфата самария(III) было показано, что причиной отсутствия регистрации ТЛ является низкий квантовый выход его ФЛ. Действительно, в нашем случае во время механического растирания микрокристаллов тетрацена с низким квантовым выходом ФЛ (см. таблицу) не удается зарегистрировать его ТЛ. Напротив, при растирании микрокристаллов хризена с квантовым выходом ФЛ

$\varphi = 0.41$ регистрируется достаточно интенсивная ТЛ (см. рисунок).

Отметим, что при ТЛ хризена в атмосфере Ar линии атома аргона в спектре регистрируются на уровне шумов (см. рисунок, *b*). Это является подтверждением того, что во время механического растирания centrosymmetric хризена возбуждение свечения происходит в результате заселения центров люминесценции (за счет разделения и рекомбинации зарядов) в электрическом поле микрокристаллов ПАУ с последующим высвечиванием в твердой фазе.

Таким образом, проведено сравнительное исследование свечения во время механического растирания микрокристаллов хризена и его изомеров и обнаружена ТЛ хризена. Показано, что спектр ТЛ хризена совпадает со спектром его ФЛ. Выявлено, что одной из причин отсутствия регистрации триболюминесценции у centrosymmetric кристаллов является низкий квантовый выход ФЛ. Отсутствие газофазного свечения при ТЛ хризена свидетельствует об электролюминесцентном механизме свечения молекул хризена в электрическом поле за счет разделения и рекомбинации носителей заряда в кристаллическом слое.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-12-20002, <https://rscf.ru/project/23-12-20002/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D. Nayak, R.B. Choudhary, *Microelectron. Reliab.*, **144**, 114959 (2023). DOI: 10.1016/j.microrel.2023.114959
- [2] B.-H. Di, Y.-L. Chen, *Chin. Chem. Lett.*, **29**, 245 (2018). DOI: 10.1016/j.ccllet.2017.08.043
- [3] Y. Hirai, *ACS Appl. Opt. Mater.*, **2**, 1025 (2024). DOI: 10.1021/acsaom.4c00101
- [4] H. Nakayama, J.-I. Nishida, N. Takada, H. Sato, Y. Yamashita, *Chem. Mater.*, **24**, 671 (2012). DOI: 10.1021/cm202650u
- [5] G.E. Hardy, W.C. Kaska, B.P. Chandra, J.I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1074 (1981). DOI: 10.1021/ja00395a014
- [6] A.A. Tukhbatullin, G.L. Sharipov, *Opt. Mater.*, **109**, 110402 (2020). DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110402
- [7] A.A. Kazzaz, A.B. Zahlan, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1242 (1968). DOI: 10.1063/1.1668788
- [8] I. Berlman, *Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules* (Academic Press, N.Y., 1971). DOI: 10.1016/B978-0-12-092656-5.X5001-1
- [9] A.A. Тухбатуллин, Г.Л. Шарипов, *Вестн. БашГУ*, **26** (3), 591 (2021). DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.3.8
- [10] F.R. Ahmed, J. Trotter, *Acta Cryst.*, **16**, 503 (1963). DOI: 10.1107/S0365110X63001365
- [11] R.G. Della Valle, E. Venuti, A. Brillante, A. Girlando, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 10858 (2006). DOI: 10.1021/jp0611020
- [12] X. Zhao, T. Suo, Q. Mao, Z. Zhao, S. Wang, B. Wan, J. Liu, L. Zhang, X. Liang, A. Xu, Z. Li, *Dyes Pigm.*, **227**, 112161 (2024). DOI: 10.1016/j.dyepig.2024.112161
- [13] A.A. Tukhbatullin, P.V. Kovyazin, G.L. Sharipov, L.V. Parfenova, P.V. Ivchenko, I.E. Nifant'ev, *Luminescence*, **36**, 943 (2021). DOI: 10.1002/bio.4020
- [14] *Triboluminescence. Theory, synthesis, and application*, ed. by D.O. Olawale, O.O.I. Okoli, R.S. Fontenot, W.A. Hollerman (Springer, Switzerland, 2016). DOI: 10.1007/978-3-319-38842-7
- [15] L.M. Sweeting, A.L. Rheingold, J.M. Gingerich, A.W. Rutter, R.A. Spence, C.D. Cox, T.J. Kim, *Chem. Mater.*, **9**, 1103 (1997). DOI: 10.1021/cm960438r
- [16] B.V. Bukvetskii, A.G. Mirochnik, A.S. Shishov, *J. Lumin.*, **195**, 44 (2018). DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.10.074
- [17] A.A. Tukhbatullin, G.L. Sharipov, *Opt. Mater.*, **143**, 114253 (2023). DOI: 10.1016/j.optmat.2023.114253