

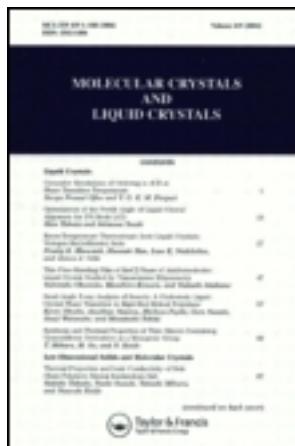
This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 23 February 2013, At: 04:01

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954

Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Fluorescence Retardée des Cristaux de Naphthalène

Bernard Bonno^a, Jean-Louis Laporte^a & Yvan Rousset^a

^a Laboratoire d'Optique Moléculaire, Université de Reims, Moulin de la Housse, BP 347, 51062, Reims cédex, France

Version of record first published: 20 Apr 2011.

To cite this article: Bernard Bonno , Jean-Louis Laporte & Yvan Rousset (1980): Fluorescence Retardée des Cristaux de Naphthalène, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 58:3-4, 211-222

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948008082122>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages

whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Fluorescence Retardée des Cristaux de Naphtalène

BERNARD BONNO, JEAN-LOUIS LAPORTE, and YVAN ROUSSET

*Laboratoire d'Optique Moléculaire, Université de Reims,
Moulin de la Housse, BP 347, 51062 Reims cédex—France*

(Received December 18, 1978)

Il s'agit de l'étude de la fluorescence retardée de cristaux de naphtalène pur et faiblement dopé à l'anthracène dans l'intervalle de température 300 K-77 K.

On vérifie par l'étude de la variation de l'intensité des émissions en fonction du flux exciteur et par l'évaluation des temps de déclin, qu'à toutes températures l'annihilation propre crée la fluorescence retardée du cristal solvant et l'annihilation mixte la fluorescence retardée du soluté.

Pour rendre compte de la variation d'intensité des émissions retardées en fonction de la température, on suggère la présence d'un piège $T_D(\Delta E = 450 \text{ cm}^{-1})$ pour l'exciton triplet; le peuplement de l'état excitonique par activation thermique, à partir de ce piège, étant le processus prépondérant aux températures élevées. Il n'a pas été donné d'hypothèse sur la nature de ce piège.

DELAYED FLUORESCENCE OF NAPHTHALENE CRYSTALS

The delayed fluorescence of naphthalene pure crystals and slightly anthracene doped naphthalene crystals is examined in the temperature range: 300-77 K.

Through a phosphoroscope the emission spectrum of pure naphthalene crystals is identical with the prompt fluorescence one. For slightly anthracene doped naphthalene crystals (10^{-8} mole par mole) the delayed fluorescence of naphthalene comes out with the violet fluorescence of anthracene molecules, in all the range of temperature.

We investigate on these emission intensities and mean lifetimes when temperature and excitation energy change.

The mean lifetime of naphthalene delayed fluorescence is halftime the one of anthracene fluorescence.

For all crystals, the naphthalene delayed fluorescence intensity depends on the square of excitation energy while the anthracene delayed fluorescence intensity is proportional to the excitation energy.

From the naphthalene delayed fluorescence intensity behaviour with temperature (in the range 300-150 K) a thermal activation energy is deduced ($\Delta E = 900 \text{ cm}^{-1}$), and for the anthracene delayed fluorescence of the same sample, the thermal activation energy is 450 cm^{-1} .

We can explain these emissions from homogeneous and heterogeneous annihilation of triplet excitons.

For naphthalene host crystals with guest anthracene, the naphthalene delayed fluorescence is interpreted by an homogeneous annihilation of triplet excitons.

The anthracene guest fluorescence is interpreted by an heterogeneous annihilation of naphthalene triplet excitons and triplet of anthracene molecules.

The energy in the exciton band is coming from a non-radiative trap 450 cm^{-1} lower than exciton energy, and the thermal activation of exciton is the most important process at high temperature.

We do not give assumption of the trap nature.

I INTRODUCTION

L'apparition des émissions de fluorescence retardée est l'une des plus anciennes vérifications du transport d'énergie dans l'état triplet excitonique. Ces dernières années, l'annihilation triplet-triplet dans les cristaux purs ou dopés a fait l'objet de nombreuses études,¹ et il a été montré que la fluorescence retardée des cristaux purs ou dopés peut être observée à partir de divers processus.

On utilise les notations suivantes:

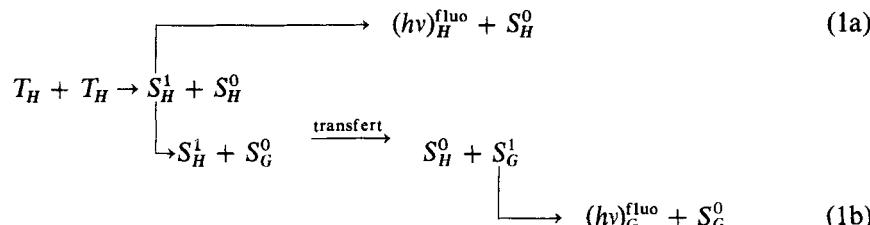
T_H représente l'exciton triplet du cristal solvant (host),

T_G représente l'état triplet du soluté (guest),

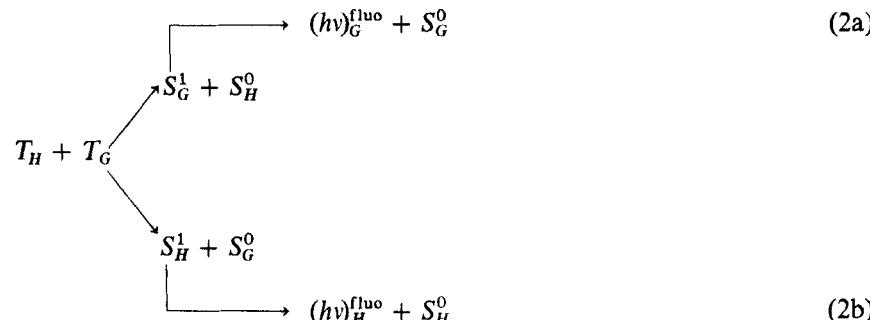
S^1 et S^0 représentent les états singulets excité et fondamental de ces mêmes molécules.

On peut alors représenter les annihilations de la façon suivante:

Annihilation propre



Annihilation mixte



Dans le cas des cristaux mixtes naphtalène-anthracène, les énergies des états triplets sont de $21\ 284\ \text{cm}^{-1}$ pour le naphtalène et de $14\ 928\ \text{cm}^{-1}$ pour l'anthracène: telles que leur somme est bien supérieure à l'énergie des états singulets excités du naphtalène ($32\ 200\ \text{cm}^{-1}$) et de l'anthracène ($26\ 700\ \text{cm}^{-1}$).² Par suite du transfert d'énergie singulet-singulet ($S_H^1 + S_G^0 \rightarrow S_H^0 + S_G^1$) particulièrement efficace, le processus (2b), bien qu'énergétiquement possible n'est habituellement pas considéré dans les schémas cinétiques. Cependant, la fluorescence retardée du cristal, produite par annihilation mixte, a récemment été mise en évidence pour un cristal de phénanthrène dopé à l'anthracène.³

Les cristaux mixtes naphtalène-anthracène présentent, quand il s'agit de cristaux faiblement dopés, les fluorescences retardées relatives au cristal et à l'impureté. Le but de notre étude est d'expliquer le comportement de ces émissions en fonction de la température dans le domaine 300-77 K et d'en établir l'origine à partir des différents processus possibles.

II TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous utilisons les cristaux de naphtalène soigneusement purifiés par fusion de zone (environ 100 passages). Les échantillons sont excités par la raie 313 nm d'un arc au mercure (lampe CS 200 watts).

Le porte échantillon utilisé est constitué d'une longue tige en aluminium plongé dans le fluide cryogénique qui assure le refroidissement. La partie supérieure du porte échantillon qui contient la substance à étudier reste toujours au-dessous du bord du dewar contenant le fluide cryogénique et est ainsi protégée du givrage.⁴ La température est mesurée à l'aide d'un thermo couple cuivre-constantan dont la soudure est placée au contact de l'échantillon.

On évalue les temps de déclin des luminescences observées à l'aide d'un phosphoroscope à vitesse variable.^{4,5} Ces luminescences étant de faible intensité, leur analyse spectrale a été obtenue grâce à l'emploi d'un spectrographe à objectif catadioptrique très ouvert à $f/0.65$.⁶

III RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le comportement des fluorescences retardées a été étudié sur deux types d'échantillons:

—D'une part, des cristaux mixtes de naphtalène, très faiblement dopés à l'anthracène. Une étude préalable de l'intensité de la fluorescence retardée de l'anthracène, en fonction de sa concentration, nous permet d'assurer que la concentration du soluté est inférieure à 10^{-8} mole par mole pour tous les échantillons de cristaux mixtes.⁷

—D'autre part, des polycristaux "purs" de naphtalène ne présentant pas de fluorescence retardée de l'anthracène.

Une émission de fluorescence retardée, de même composition spectrale que la fluorescence directe du cristal est observée dans le proche ultra-violet pour tous les échantillons.

Pour les échantillons de cristaux mixtes, la fluorescence retardée du naphtalène s'accompagne dans la région violette, du spectre de fluorescence caractéristique de l'anthracène.

Ces deux émissions persistent dans tout le domaine de température 77 K–300 K, mais les bandes deviennent plus larges lorsqu'on s'approche de la température ordinaire. Sur ces échantillons, nous avons étudié pour ces deux émissions $S^1 \rightarrow S^0$, les durées de vie pour différentes températures et la variation de leur intensité, d'une part avec la température, d'autre part en fonction du flux exciteur.

A Variation des durées de vie en fonction de la température

Pour les cristaux mixtes, dans tout le domaine de température, nous observons, pour une température donnée, un déclin de la fluorescence retardée du naphtalène plus rapide que celui de la fluorescence retardée de l'anthracène (Figure 1). L'évaluation des durées de vie de ces émissions conduit, quelle que soit la température, à une durée de vie de la fluorescence retardée de l'anthracène double de celle du naphtalène.

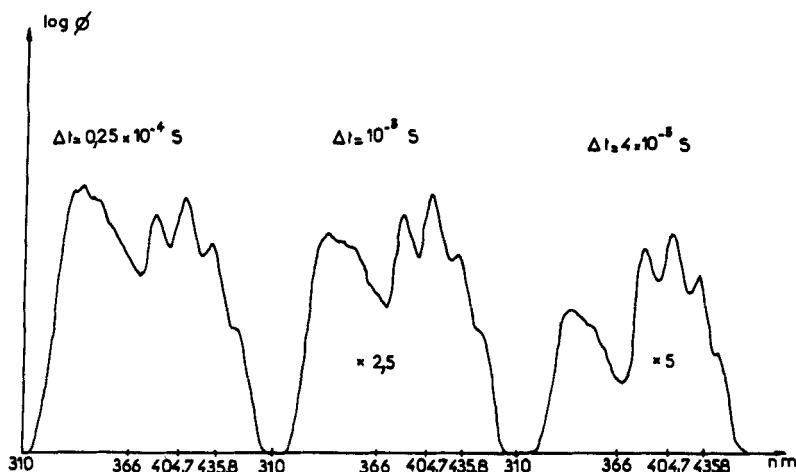


FIGURE 1 Fluorescence retardée à 300 K d'un cristal de naphtalène faiblement dopé. La quantité Δt représente le décalage entre l'observation et l'excitation. L'intensité des fluorescence retardées est multipliée par 2.5 ou 5 pour $\Delta t = 10^{-3}$ s et $\Delta t = \times 10^{-3}$ s.

Ces temps de déclin varient peu avec la température, on observe cependant une diminution sensible quand la température passe de 300 K à 77 K. Ainsi, la durée de vie de la fluorescence retardée de l'anthracène, de l'ordre de 2.5 ms à 300 K atteint 0.5 ms à 77 K.

Dans tout le domaine de température, pour les polycristaux de naphtalène purs, nous mesurons une durée de vie de fluorescence retardée identique à celle déterminée pour l'émission du naphtalène des cristaux mixtes.

B Variation de l'intensité des fluorescences retardées en fonction du flux exciteur

Nous avons étudié dans le même domaine de température la variation de l'intensité des émissions en fonction de l'intensité d'excitation.

Si l'on porte en échelle logarithmique l'intensité d'excitation I en abscisse, et en ordonnée l'intensité du flux luminescent ϕ , on trouve sensiblement une droite de pente m qui traduit la loi $\phi = KI^m$.

Dans toute la gamme de température, le coefficient m reste pratiquement égal à 2 pour la fluorescence retardée du naphtalène relative aux cristaux purs ou mixtes tandis que m est voisin de l'unité pour la fluorescence retardée de l'anthracène (Figure 2).

C Variation des intensités des fluorescences retardées en fonction de la température

Pour chaque échantillon, nous avons relevé et comparé les intensités ϕ des fluorescences retardées du naphtalène et de l'anthracène pour différentes températures. Nous avons tracé la courbe $\log \phi$ en fonction de l'inverse de la température absolue T .

Les logarithmes des intensités de ces émissions suivent, de 300 K à 150 K, des lois de décroissances linéaires en $1/T$ (Figure 3). On en déduit des énergies d'activation ΔE définies par des relations de la forme $\phi = \phi_0 \exp(-\Delta E/KT)$.

Pour la fluorescence retardée du naphtalène on observe un comportement identique de l'intensité en fonction de la température, qu'il s'agisse de l'émission d'un cristal pur ou mixte. La calcul de l'énergie d'activation correspondante donne, dans les deux cas, une valeur d'environ 900 cm^{-1} [$(900 \pm 50) \text{ cm}^{-1}$].

L'intensité de la fluorescence retardée de l'anthracène varie plus lentement en fonction de la température. L'énergie d'activation déduite est de l'ordre de 450 cm^{-1} [$(450 \pm 30) \text{ cm}^{-1}$].

Au-dessous de 150 K, les variations d'intensité changent d'allure et les logarithmes des intensités ne suivent plus une loi linéaire en $1/T$.

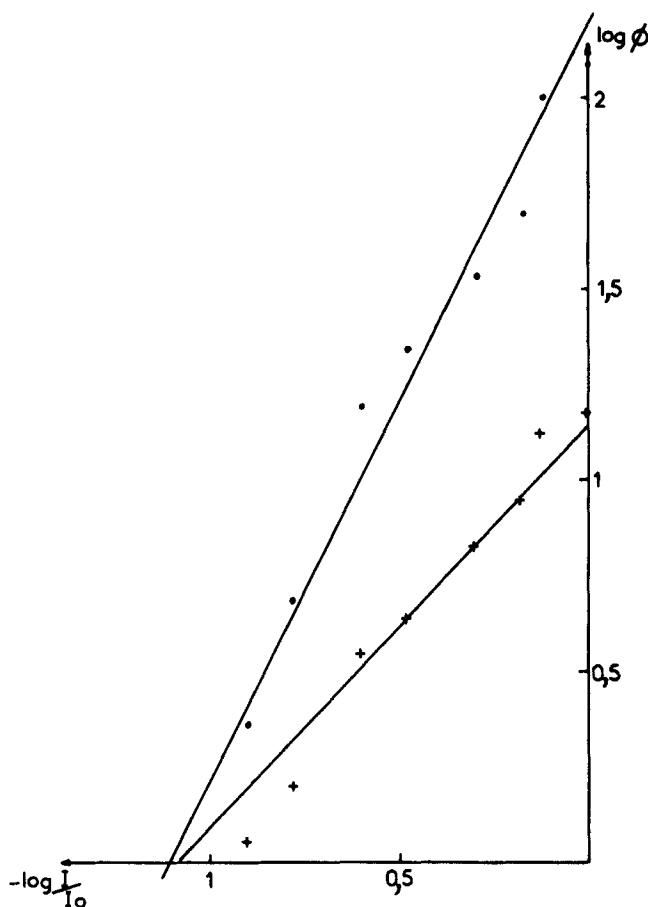


FIGURE 2 Variation de l'intensité des fluorescence retardées d'un cristal mixte en fonction du flux exciteur à 130 K: ● Naphtalène, + Anthracène.

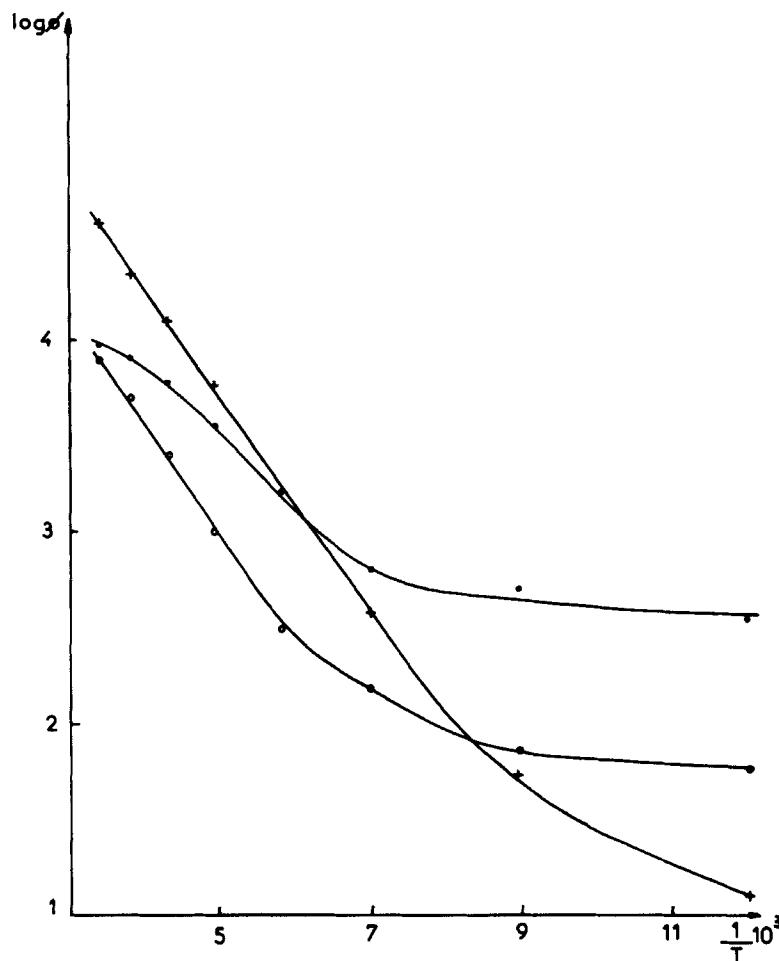


FIGURE 3 Variation de l'intensité des fluorescences retardées en fonction de la température:
+ Napthalène (cristal pur)
· Anthracène, ○ Napthalène (cristal mixte)

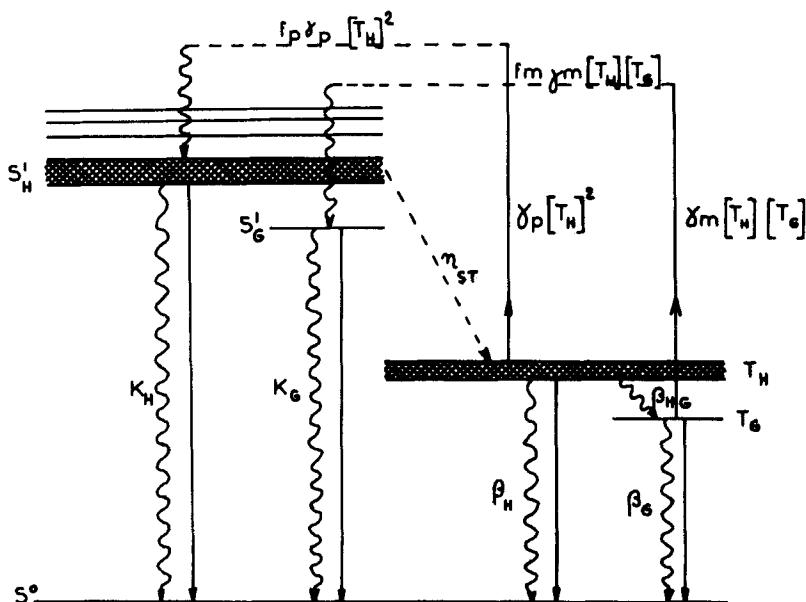


FIGURE 4 Schéma cinétique.

IV INTERPRETATION ET DISCUSSION

Le rapport deux, entre les durées de vie des fluorescences retardées de l'anthracène et du naphtalène, ainsi que la variation de l'intensité de ces émissions en fonction du flux exciteur, s'interprètent facilement en utilisant un modèle cinétique semblable à celui développé par H. C. Wolf⁸ à partir d'annihilations mixte et propre dans l'état triplet (Figure 4). Si nous supposons une excitation homogène de nos échantillons, la dépopulation des triplets s'écrit:

$$\frac{d(T_H)}{dt} = E - (\beta_H + \beta_{HG})(T_H) - \gamma_m(T_H)(T_G) - \gamma_P(T_H)^2$$

$$\frac{d(T_G)}{dt} = \beta_{HG}(T_H) - \beta_G(T_G) - \gamma_m(T_H)(T_G)$$

Dans ces équations:

E est l'énergie qui parvient dans la bande de l'exciton triplet,

β_H et β_G les constantes de relaxation des états triplets du solvant (H) et du soluté (G).

β_{HG} est la constante de relaxation de l'exciton triplet vers l'impureté.

γ_m et γ_p sont les coefficients d'annihilation mixte et propre.

(T_H) et (T_G) sont les concentrations à l'instant t de l'exciton triplet (H) et du triplet du soluté (G).

Aux très faibles concentrations où nous avons limité notre étude, le processus (1b) d'excitation de la fluorescence retardée du soluté par transfert d'énergie est négligeable.⁸ Si, de plus, nous ne faisons pas intervenir le processus (2b) d'excitation de la fluorescence retardée du solvant par annihilation mixte, la fluorescence retardée du naphtalène sera entièrement due à l'annihilation propre et celle de l'anthracène à l'annihilation mixte.

Dans ces conditions, les équations décrivant la dépopulation des excitons singulets créés par annihilation triplet-triplet sont:

$$\frac{d(S_H^1)}{dt} = \frac{1}{2} f_p \gamma_p (T_H)^2 - K_H (S_H^1)$$

$$\frac{d(S_G^1)}{dt} = \frac{1}{2} f_m \gamma_m (T_H) (T_G) - K_G (S_G^1)$$

f_p et f_m sont les fractions d'annihilation mixte et propre donnant la fluorescence retardée.

(S_H^1) et (S_G^1) sont les concentrations à l'instant t en états singulets excités du solvant (H) et du soluté (G).

K_H et K_G sont les constantes de désactivation des états singulets correspondants.

Dans le cas stationnaire, on obtient:

$$(S_H^1) = \frac{\frac{1}{2} f_p \gamma_p (T_H)^2}{K_H} \text{ et } (S_G^1) = \frac{\frac{1}{2} f_m \gamma_m (T_H) (T_G)}{K_G}$$

Sous faible excitation, en régime linéaire, la concentration en exciton triplet est proportionnelle à l'énergie d'excitation. On en déduit que:

— la fluorescence retardée du naphtalène (solvant, host) est d'intensité proportionnelle au carré du flux exciteur et de durée de vie moitié de celle de l'exciton triplet.

— la fluorescence retardée de l'anthracène (soluté, guest) est d'intensité proportionnelle au flux exciteur et de durée de vie égale à celle de l'exciton triplet (on suppose donc, d'une part, que toutes les molécules d'anthracène sont excitées quand varie le flux exciteur et d'autre part, que la durée de vie de la molécule isolée est très supérieure à celle de l'exciton triplet).

L'accord expérimental avec les conclusions de ce modèle cinétique reste bon de 300 K à 77 K dans tout le domaine de température étudié. Il justifie à

posteriori les hypothèses simplificatrices adoptées, en particulier, la suppression dans la discussion des processus (1b) et (2b), et montre ainsi qu'à toute température les fluorescences étudiées ont la même origine: annihilation propre pour la fluorescence retardée du solvant, annihilation mixte pour la fluorescence retardée du soluté.

L'intensité des fluorescences retardées décroissent fortement en fonction de la température. La linéarité entre 300 K et 150 K du logarithme de ces intensités en fonction de $1/T$ a permis de déduire des énergies d'activation, d'environ 900 cm^{-1} pour la fluorescence retardée du naphtalène et de l'ordre de 450 cm^{-1} quand il s'agit de la fluorescence retardée de l'anthracène.

La chute d'intensité des émissions retardées en fonction de la température est attribuée à la présence d'un piège d'énergie non radiatif T_p pour l'exciton triplet, le niveau d'énergie de ce piège étant inférieur de $\Delta E = 450 \text{ cm}^{-1}$ à celui de l'exciton triplet.

Quand nous excitons les échantillons par la raie 313 nm, il existe alors deux possibilités de peupler l'exciton triplet du naphtalène:

— par absorption directe de l'excitation suivie d'une conversion interne. Si I est l'intensité d'excitation, α_s le coefficient d'absorption et η_{ST} le rendement quantique de la conversion interne, l'énergie qui parvient dans la bande de l'exciton triplet est $\eta_{ST} \alpha_s I$.

— par excitation du piège T_p suivie d'une remontée thermique vers la bande excitonique. Si $A \exp(-\Delta E/KT)$ est la probabilité de retour de l'excitation piégée sur T_p vers l'état T_H la concentration d'exciton triplet créée sera égale à $A \exp(-\Delta E/KT) \times (T_p)$, où (T_p) est la concentration de pièges excités T_p .

En définitive, l'excitation totale E parvenant à l'état triplet excitonique est de la forme:

$$E = I\alpha_s \eta_{ST} + A \exp\left(-\frac{\Delta E}{KT}\right) \times (T_p)$$

La décroissance linéaire du logarithme des flux luminescents en fonction de $1/T$ s'explique si, aux températures élevées, le processus de peuplement de T_H par activation thermique [$A \exp(-\Delta E/KT)(T_p)$] est prépondérant devant le processus par conversion interne ($I\alpha_s \eta_{ST}$).

Aux températures inférieures à 150 K, le piège T_p ($\Delta E = 450 \text{ cm}^{-1}$) n'est plus dépeuplé par activation thermique. Les décroissances du $\log \phi$ en fonction de $1/T$ changent d'allure et ne suivent plus de loi d'Arrhénius, l'essentiel de l'énergie parvenant à l'état T_H provenant alors de la conversion interne.

Le raccourcissement des durées de vie des fluorescences retardées entre la température ordinaire et la température de l'azote liquide (observé également

par d'autres auteurs),⁹ peut aussi s'expliquer à partir du piégeage de l'énergie de l'exciton triplet à basse température. L'énergie d'activation deux fois plus importante pour la fluorescence retardée du naphtalène que pour celle de l'anthracène est par ailleurs une nouvelle vérification de la validité du schéma cinétique et des hypothèses simplificatrices adoptées.

La valeur trouvée pour la profondeur du piège ($\Delta E = 450 \text{ cm}^{-1}$) exclut la possibilité d'identifier ce piège avec l'état triplet du soluté. En effet, la différence d'énergie des états triplets de l'anthracène et du solvant est de l'ordre de 7000 cm^{-1} .

La nature du piège T_p reste controversée. Certains auteurs l'ont attribué à des défauts de cristallisation en relation avec des traces du pyrène,¹⁰ d'autres à l'état triplet le plus bas d'un dimère.¹¹ On peut également, comparativement aux travaux de J. O. William et collaborateurs¹² sur le cristal d'anthracène, penser à des défauts de structures provenant de dislocations et de modifications polymorphiques durant la croissance des cristaux et qui jouent un rôle crucial dans la formation d'excimère intermédiaire dans l'état solide.

Nous n'avons émis aucune hypothèse sur la nature de ce piège. En effet, l'état triplet T_p , non radiatif ne joue, aux températures élevées, qu'un rôle de réserve d'énergie pour le peuplement par activation thermique de la bande excitonique et aux basses températures, qu'un rôle de piégeage pour l'énergie excitonique; l'origine des luminescences retardées restant la même dans le domaine de température étudié.

References

1. E. T. Harrigan et N. Hirota, *J. Chem. Phys.*, **49**, (2301) 1968.
V. Ern, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **18**, (1) 1972.
2. T. N. Misra, et K. Mandal, *J. Chem. Phys.*, **59**, (2409) 1973.
R. Van Der Werf, D. Zevenhuijze, et J. Jortner, *Chem. Phys.*, **27**, (319) 1978.
3. V. Ern et M. Schott. *Localization and Delocalization in Quantum Chemistry VII* (249-284), O. Chalvet, et al. (eds), Dordrecht Holland (1976).
4. J. B. Birks, *Photophysics of aromatic molecules*, Wiley, Interscience, New York, 1970, Tables 6.3 et 3.1.
5. J. L. Tissot, J. L. Laporte, et Y. Rousset, *Annales Université A.R.E.R.S. Reims* **14**, (1) 1976.
6. R. Lochet et J. Clastre, *Rev. d'Optique*, **29**, (273) 1950.
R. Lochet et Y. Rousset, *J. Physique*, **24**, (286) 1963.
7. Y. Rousset, *C.K. Acad. Sc. Paris*, **258**, (4687) 1964.
8. H. C. Wolf, et K. Benz, *Pure Applied Chem.*, **27**, (439) 1971.
9. H. C. Wolf et H. Port, *J. of Luminescence*, **12/13**, (33) 1976.
10. J. Megel, P. Pee, et F. Dupuy, *Chem. Phys. Lett.*, **20**, (595) 1973.
11. Y. Rousset et J. Sancey, *J. Chim. Phys.*, **68**, (373) 1971.
12. J. O. Williams et Z. Zboinski, *J. Chem. Society—Faraday Transaction II*, **74**, (618) 1978.

