УДК 535.378

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.3.8

ТРИБОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТРИФЕНИЛЕНА

© А. А. Тухбатуллин*, Г. Л. Шарипов

*Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.**Тел./факс: +7 (347) 284 27 50.***Email: adiska0501@gmail.com*

Проведено исследование спектрально-люминесцентных свойств трифенилена во время механического растирания микрокристаллов в рабочей ячейке. В спектре впервые обнаруженной триболюминесценции трифенилена в атмосфере воздуха не наблюдается свечение молекул N₂, однако в атмосфере Ne, Ar и Kr регистрируются интенсивные линии, совпадающие с линиями этих атомов в электрическом разряде. Показано, что среди всех изученных полиароматических углеводородов трифенилен обладает наиболее интенсивной триболюминесценцией. Предложен механизм возникновения свечения трифенилена во время механического растирания кристаллов за счет электризации поверхностей кристаллов при деструкции и последующих разрядов в газовой фазе, а также по типу электролюминесценции, возникающей в результате рекомбинации носителей заряда в электрическом поле кристаллического слоя.

Ключевые слова: триболюминесценция, трифенилен, флуоресценция, инертные газы, полициклические ароматические углеводороды.

Введение

Органические вещества являются наиболее перспективными материалами для создания оптических устройств необходимой формы с минимальными энергозатратами [1–2]. Благодаря пластичности и гибкости материалов на основе органических соединений предлагается использовать их в качестве базовой составляющей триболюминесцентного датчика разрушений ответственных участков сложных сооружений [3–4]. Среди органических веществ, в качестве люминесцентной основы, наиболее подходящими являются полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), обладающие широкополосными спектрами свечения [1] и высокими квантовыми выходами фотолюминесценции [5]. К тому же путем изменения структуры или присоединения различных молекул к ПАУ можно регулировать положение и интенсивность полос в спектре люминесценции. Основными представителями таких ПАУ являются нафталин, антрацен, фенантрен и бензантрацены [6]. Триболюминесценция (ТЛ) этих соединений, кроме фенантрена, при ударном воздействии ранее не наблюдалась [7]. В литературе [3; 8] отмечали, что отсутствие ТЛ ПАУ, возможно, связано с симметричностью подобных кристаллов, т.к. триболюминесценция возникает за счет разрядов, или пьезоэлектрического эффекта, в связи с чем, необходимым условием интенсивной ТЛ является нецентросимметричность кристаллов. Например, при замещении или присоединении атомов и молекул к этим ПАУ, соответственно, нарушениях симметрии кристаллической решетки, возникает интенсивная ТЛ [9–14]. Для выявления закономерностей свечения подобных веществ необходимо более детально изучить триболюминесцентные свойства полициклических ароматических углеводородов.

Недавно нами обнаружена ТЛ некоторых центросимметричных ПАУ (t-стильбена, p-терфенила, нафталина, антрацена, пирена и коронена) [15]. В настоящей работе изучена триболюминесценция трифенилена, и проведено сравнение его спектрально-люминесцентных характеристик с характеристиками ТЛ других ПАУ, в т.ч. в атмосфере инертных газов.

Экспериментальная часть

Все исследованные ПАУ, чистые для флуоресценции, приобретены у Sigma-Aldrich. Использовали гексан марки «осч», инертные (Ne, Ar, Kr 99.999%) газы использовались без дополнительной очистки.

Оборудование, методика возбуждения и регистрации спектров ТЛ подробно описаны ранее в работах [15–17]. Для исследования триболюминесценции кристаллы (75 мг) помещали в рабочую ячейку с кварцевым окошком на дне. ТЛ возбуждали путем растирания по дну кюветы с помощью фторопластовой мешалки. Свечение регистрировали при комнатной температуре (297 К) в атмосфере воздуха, а также во время напуска в рабочую ячейку неона, аргона и криптона со скоростью до 10 мл/сек. Для создания газовой атмосферы рабочую ячейку плотно закрывали. Спектры возбуждения, фотолюминесценции (ФЛ) и ТЛ регистрировали на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon), оснащенным детектором света Hamamatsu R928P. При исследовании спектров ФЛ раствор или кристаллы помещали в кварцевую кювету ($l = 1$ см) и подвергали действию возбуждающего излучения (ксеноновая лампа – 450 Вт, или импульсное излучение NanoLED для измерения времени жизни возбужденных состояний). Спектры поглощения регистрировали на УФ/Вид спектрометре Shimadzu UV-1800 ($l = 1$ см).

Результаты и их обсуждение

В спектре ФЛ раствора трифенилена регистрируется полоса его флуоресценции в области 330–450 нм, соответствующая излучательному переходу между синглетными уровнями S_1 – S_0 (рис. 1а) [5]. Для твердого образца при фотовозбуждении максимум ФЛ смещается в видимую область (рис. 1б). Время жизни возбужденного состояния твердого образца трифенилена составило 7.2 нс (9 %) и 44.8 нс (91%).

Далее исследовали триболюминесценцию. Ранее было показано, что при ударном воздействии на кристаллы трифенилена свечение отсутствует [7; 18]. Нами для регистрации ТЛ был выбран метод растирания кристаллов мешалкой по дну кюветы. Он показал свою эффективность в предыдущей работе [17], где было обнаружено свечение некоторых ПАУ, ранее не показавших ТЛ при ударном воздействии. Стабильное свечение трифенилена, наблюдаемое при 1000 об/мин мешалки, позволяло регистрировать спектры ТЛ. Также следует отметить, что в отличие от кристаллов нафталина, антрацена, тетрацена и др., имеющих симметричную пространственную группу [18–21], трифенилен обладает хиральностью [22]. В некоторых случаях при растирании (при ударном воздействии свече-

ние не наблюдается) подобных кристаллов, например цирконоценов, возможно возникновение интенсивной ТЛ [23–24]. Также в спектрах ТЛ цирконоценов в атмосфере воздуха не наблюдается газовая компонента, т.е. свечение молекулярного азота в УФ области спектра, однако в атмосфере инертных газов регистрируются линии атомов этих газов [23–24]. Это свидетельствует о том, что во время механовоздействия возникают разряды. В случае ТЛ центросимметричных ПАУ в атмосфере неона, аргона или криптона линии этих газов практически не наблюдаются [17]. То есть свечение при ТЛ происходит по типу электролюминесценции, возникающей в электрическом поле кристаллического слоя в результате рекомбинации носителей заряда.

Во время механического растирания трифенилена на воздухе в спектре ТЛ регистрируется интенсивная полоса с максимумом 432 нм, совпадающая со спектром флуоресценции/фотолюминесценции этих кристаллов (рис. 1 б). В УФ области также отсутствует свечение молекулярного азота. Однако, по сравнению с ранее исследованными ПАУ [17], при ТЛ трифенилена наблюдается рост интенсивности до 6 раз, например, относительно птерфенила (табл.).

Рис. 1. Спектры: а) поглощения (1) и ФЛ (2) раствора трифенилена (10^{-5} моль/л) в гексане, $\lambda_{\text{возб}}$ 260 нм, $\Delta\lambda = 0.5$ нм; б) возбуждения (1), ТЛ (2) и ФЛ (3) кристаллов трифенилена, $\lambda_{\text{возб}}$ 350 нм, $\Delta\lambda = 0.5$ нм для ФЛ и 5 нм для ТЛ.

Таблица

Относительные интенсивности ТЛ ПАУ

ПАУ	Нафталин	т-Стильбен	п-Терфенил	Антрацен*	Фенантрен	Пирен	Трифенилен	Коронен
λ_{max} , нм	337	378	400	422	406	467	432	501
I, отн. ед	0.92	0.56	0.52	1	1.92	0.85	3.06	1.19

*Интенсивности нормированы относительно свечения антрацена.

Рис. 2. Спектры ТЛ кристаллов трифенилена в атмосфере неона, аргона и криптона. $\Delta\lambda = 7$ нм.

Наблюдаемый рост интенсивности ТЛ трифенилена, по-видимому, связан с механизмом возбуждения свечения во время механодеструкции. Для проверки этого предположения была проведена дополнительная серия экспериментов при механическом растирании трифенилена в атмосфере инертных газов. На рис. 2 приведены спектры ТЛ трифенилена в атмосфере неона, аргона и криптона. В спектрах регистрируются линии атомов этих газов. Присутствие атомарных линий неона, аргона или криптона свидетельствует о том, что во время механического растирания поверхности кристаллов заряжаются и возникают электрические разряды. С учетом этого, можно предположить, что в данном случае во время механовоздействия происходит эффективная электризация кристаллического слоя. ТЛ возбуждается в результате наложения двух механизмов, т.е. разрядного и рекомбинации зарядов в электрическом поле кристаллов трифенилена. При этом интенсивность ТЛ трифенилена в отличие от других ПАУ заметно увеличивается. Ранее подобное влияние инертных газов на интенсивность ТЛ было показано для солей лантанидов [25–26]. Действие инертных газов на интенсивность ТЛ связано с изменением электрофизических свойств окружающей кристаллы атмосферы, а именно – с более эффективной электризацией и разрядными явлениями в процессе механовоздействия.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе обнаружена и исследована ТЛ трифенилена во время механического растирания кристаллов. Показано, что спектр ТЛ совпадает со спектром фотолюминесценции молекул трифенилена, соответствующим излучательному переходу между синглетными уровнями. В спектре ТЛ в атмосфере воздуха не регистрируется газовая компонента (свечение N_2 в УФ области). Тогда как в атмосфере неона, аргона и криптона наблюдается заметное увеличение интенсивности ТЛ трифенилена, а также в спектре регистрируются линии атомов Ne, Ar и Kr. Действие инертных газов на интенсивность ТЛ связано с изменением электрофизических свойств окружающей кристаллы атмосферы. Также на основе сравнения ТЛ трифенилена с ТЛ других ПАУ предложен механизм возникновения свечения во время растирания кристаллов. Свечение возникает за счет разрядов в газовой фазе и в кристаллическом слое за счет рекомбинации носителей заряда в электрическом поле.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема №АААА-А19-119022290005-5).

ЛИТЕРАТУРА

1. Tao Y., Yang C., Qin J. Organic host materials for phosphorescent organic light-emitting diodes // Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40. Pp. 2943–2970.

2. Lee J. H., Chen C. H., Lee P. H., Lin H. Y., Leung M. K., Chiu T. L., Lin C. F. Blue organic light-emitting diodes: current status, challenges, and future outlook // *J. Mater. Chem.* C. 2019. Vol. 7. Pp. 5874–5888.
3. Xie Y., Li Z. Triboluminescence: recalling interest and new aspects // *Chem.* 2018. Vol. 4. Pp. 943–971.
4. Di B. H., Chen Y. L. Recent progress in organic mechanoluminescent materials // *Chin. Chem. Lett.* 2018. Vol. 29. Pp. 245–251.
5. Berlman I. B. Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules, 2nd ed. New York: Academic Press, 1971. 488 p.
6. Birks J. B. The theory and practice of scintillation counting. Pergamon Press, Oxford, 1964. 684 p.
7. Hardy G. E., Baldwin J. C., Zink J. I., Kaska W. C., Liu P. H., Dubois L. Triboluminescence spectroscopy of aromatic compounds // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. Vol. 99. Pp. 3552–3558.
8. Olawale D. O., Okoli O. O. I., Fontenot R. S., Hollerman W. A. (Eds.). Triboluminescence. Theory, Synthesis, and Application. Switzerland: Springer, 2016. 454 p.
9. Zink J. I. Triboluminescence // *Acc. Chem. Res.* 1978. Vol. 11. Pp. 289–295.
10. Sweeting L. M., Rheingold A. L., Gingerich J. M., Rutter A. W., Spence R. A., Cox C. D., Kim T. J. Crystal structure and triboluminescence 2. 9-anthracenecarboxylic acid and its esters // *Chem. Mater.* 1997. Vol. 9. Pp. 1103–1115.
11. Yang J., Gao X., Xie Z., Gong Y., Fang M., Peng Q., Chi Z., Li Z. Elucidating the excited state of mechanoluminescence in organic luminogens with room-temperature phosphorescence // *Angew. Chem.* 2017. Vol. 129. Pp. 15501–15505.
12. Kan L., Cheng H., Li B., Zhang X., Wang Q., Wei H., Ma N. Anthracene dimer crosslinked polyurethanes as mechanoluminescent polymeric materials // *New J. Chem.* 2019. Vol. 43. Pp. 2658–2664.
13. Zhang X., Du L., Zhao W., Zhao Z., Xiong Y., He X., Gao P. F., Alam P., Wang C., Li Z., Leng J., Liu J., Zhou C., Lam J. W. Y., Phillips D. L., Zhang G., Tang B. Z. Ultralong UV/mechano-excited room temperature phosphorescence from purely organic cluster excitons // *Nat. Commun.* 2019. Vol. 10. Pp. 1–10.
14. Ma Z., Huang L., Qian C. Stimuli-responsive purely organic room-temperature phosphorescence materials // *Chem.-Eur. J.* 2020. Vol. 26. Pp. 11914–11930.
15. Tukhbatullin A. A., Sharipov G. L., Galina A. A. Mechanoluminescence of Ce/Tb inorganic salts in methane–acetylene mixtures with inert gases // *Luminescence.* 2018. Vol. 33. Pp. 1180–1184.
16. Тухбатуллин А. А., Шарипов Г. Л., Галина А. А., Мустафин А. Г. Механолуминесценция сульфата церия в атмосфере смеси O₂ с благородными газами // *Вестник Башкирского университета.* 2018. Т. 23. №4. С. 1063–1067.
17. Tukhbatullin A. A., Sharipov G. L. Triboluminescence of trans-stilbene, p-terphenyl and polycyclic aromatic hydrocarbons // *Optical Materials.* 2020. Vol. 109. P. 110402.
18. Hardy G. E., Kaska W. C., Chandra B. P., Zink J. I. Triboluminescence-structure relationships in polymorphs of hexaphenylcarbodiphosphorane and anthranilic acid, molecular crystals, and salts // *J. Am. Chem. Soc.* 1981. Vol. 103. Pp. 1074–1079.
19. Hoekstra A., Meertens P., Vos A. Refinement of the crystal structure of trans-stilbene (TSB). The molecular structure in the crystalline and gaseous phases // *Acta. Crystallogr. B.* 1975. Vol. 31. Pp. 2813–2817.
20. Rice A. P., Tham F. S., Chronister E. L. A temperature dependent x-ray study of the order–disorder enantiotropic phase transition of p-terphenyl // *J. Chem. Crystallogr.* 2013. Vol. 43. Pp. 14–25.
21. Potticary J., Terry L. R., Bell C., Papanikolopoulos A. N., Christianen P. C., Engelkamp H., Collins A. M., Fontanesi C., Kociok-Köhn G., Crampin S., Da Como E., Hall S. R. An unforeseen polymorph of coronene by the application of magnetic fields during crystal growth // *Nat. Commun.* 2016. Vol. 7. Pp. 1–7.
22. Ahmed F. R., Trotter J. The crystal structure of triphenylene // *Acta Crystallographica.* 1963. Vol. 16. Pp. 503–508.
23. Шарипов Г. Л., Тухбатуллин А. А., Ковязин П. В., Парфенова Л. В., Ивченко П. В., Нифантьев И. Э. Триболюминесценция η 5-комплексов циркония // *Известия Академии наук. Серия химическая.* 2015. №12. С. 2776–2779.
24. Tukhbatullin A. A., Kovyazin P. V., Sharipov G. L., Parfenova L. V., Ivchenko P. V., Nifant'ev I. E. Photoluminescence and mechanoluminescence of solid-state zirconocene dichlorides // *Luminescence.* 2021. Vol. 36. Pp. 943–950.
25. Шарипов Г. Л., Тухбатуллин А. А., Абдрахманов А. М. Триболюминесценция кристаллов и суспензий неорганических солей лантанидов // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2011. Т. 47. №1. С. 16–22.
26. Bünzli J. C. G., Wong K. L. Lanthanide Mechanoluminescence // *J. Rare Earths.* 2018. Vol. 36. Pp. 1–41.

Поступила в редакцию 12.08.2021 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.3.8

TRIBOLUMINESCENCE OF TRIPHENYLENE

© A. A. Tukhbatullin*, G. L. Sharipov

*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center of RAS
141 Oktyabrya Avenue, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 284 27 50.

**Email: adiska0501@gmail.com*

The spectral-luminescence properties of triphenylene during mechanical grinding of crystals in a working cell were studied. The method of grinding the crystals with a stirrer along the bottom of the cuvette was chosen in view of the fact that there is no luminescence upon impact on triphenylene crystals. Stable luminescence of triphenylene was observed at 1000 rpm of the stirrer. This allows registering of triboluminescence spectra of triphenylene. During mechanical action in air, an intense band with a maximum of 432 nm was recorded in the triboluminescence spectrum of triphenylene, which coincides with the photoluminescence spectrum of these crystals. In the ultraviolet region, there is no glow of molecular nitrogen. However, in the neon, argon, and krypton atmosphere, a noticeable increase in the triboluminescence intensity was observed; the lines of atoms of inert gases were also recorded in the spectrum, which coincide with the lines of these atoms in an electric discharge. The effect of inert gases on the triboluminescence intensity is associated with a change in the electrophysical properties of the atmosphere surrounding the crystals, namely, with phenomena of more efficient electrification and discharge in the process of mechanical action. The mechanism for the appearance of triphenylene luminescence is proposed. During the mechanical grinding of crystals effective electrification of the crystal layer occurs, triboluminescence is excited as a result of the superposition of two mechanisms due to the formation of discharges and recombination of charges in the electric field of triphenylene crystals. It is shown that among all the studied polyaromatic hydrocarbons, triphenylene has the most intense triboluminescence.

Keywords: triboluminescence, triphenylene, fluorescence, inert gases, polyaromatic hydrocarbons.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Tao Y., Yang C., Qin J. Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40. Pp. 2943–2970.
2. Lee J. H., Chen C. H., Lee P. H., Lin H. Y., Leung M. K., Chiu T. L., Lin C. F. J. Mater. Chem. Pp. 2019. Vol. 7. Pp. 5874–5888.
3. Xie Y., Li Z. Chem. 2018. Vol. 4. Pp. 943–971.
4. Di B. H., Chen Y. L. Chin. Chem. Lett. 2018. Vol. 29. Pp. 245–251.
5. Berlman I. B. Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules, 2nd ed. New York: Academic Press, 1971.
6. Birks J. B. The theory and practice of scintillation counting. Pergamon Press, Oxford, 1964.
7. Hardy G. E., Baldwin J. C., Zink J. I., Kaska W. C., Liu P. H., Dubois L. J. Am. Chem. Soc. 1977. Vol. 99. Pp. 3552–3558.
8. Olawale D. O., Okoli O. O. I., Fontenot R. S., Holler-man W. A. (Eds.). Triboluminescence. Theory, Synthesis, and Application. Switzerland: Springer, 2016.
9. Zink J. I. Triboluminescence. Acc. Chem. Res. 1978. Vol. 11. Pp. 289–295.
10. Sweeting L. M., Rheingold A. L., Gingerich J. M., Rut-ter A. W., Spence R. A., Cox C. D., Kim T. J. Chem. Mater. 1997. Vol. 9. Pp. 1103–1115.
11. Yang J., Gao X., Xie Z., Gong Y., Fang M., Peng Q., Chi Z., Li Z. Angew. Chem. 2017. Vol. 129. Pp. 15501–15505.
12. Kan L., Cheng H., Li B., Zhang X., Wang Q., Wei H., Ma N. New J. Chem. 2019. Vol. 43. Pp. 2658–2664.
13. Zhang X., Du L., Zhao W., Zhao Z., Xiong Y., He X., Gao P. F., Alam P., Wang C., Li Z., Leng J., Liu J., Zhou C., Lam J. W. Y., Phillips D. L., Zhang G., Tang B. Z. Nat. Commun. 2019. Vol. 10. Pp. 1–10.
14. Ma Z., Huang L., Qian C. Chem.-Eur. J. 2020. Vol. 26. Pp. 11914–11930.
15. Tukhbatullin A. A., Sharipov G. L., Galina A. A. Luminescence. 2018. Vol. 33. Pp. 1180–1184.
16. Tukhbatullin A. A., Sharipov G. L., Galina A. A., Mustafin A. G. Vestnik Bashkirskogo universiteta. 2018. Vol. 23. No. 4. Pp. 1063–1067.
17. Tukhbatullin A. A., Sharipov G. L. Optical Materials. 2020. Vol. 109. Pp. 110402.
18. Hardy G. E., Kaska W. C., Chandra B. P., Zink J. I. J. Am. Chem. Soc. 1981. Vol. 103. Pp. 1074–1079.

19. Hoekstra A., Meertens P., Vos A. Acta. Crystallogr. B. 1975. Vol. 31. Pp. 2813–2817.
20. Rice A. P., Tham F. S., Chronister E. L. J. Chem. Crystallogr. 2013. Vol. 43. Pp. 14–25.
21. Potticary J., Terry L. R., Bell C. Nat. Commun. 2016. Vol. 7. Pp. 1–7.
22. Ahmed F. R., Trotter J. Acta Crystallographica. 1963. Vol. 16. Pp. 503–508.
23. Sharipov G. L., Tukhbatullin A. A., Kovyazin P. V., Parfenova L. V., Ivchenko P. V., Nifant'ev I. E. Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya. 2015. No. 12. Pp. 2776–2779.
24. Tukhbatullin A. A., Kovyazin P. V., Sharipov G. L., Parfenova L. V., Ivchenko P. V., Nifant'ev I. E. Luminescence. 2021. Vol. 36. Pp. 943–950.
25. Sharipov G. L., Tukhbatullin A. A., Abdrakhmanov A. M. Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov. 2011. Vol. 47. No. 1. Pp. 16–22.
26. Bünzli J. C. G., Wong K. L. J. Rare Earths. 2018. Vol. 36. Pp. 1–41.

Received 12.08.2021.