

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

On: 23 February 2013, At: 07:35

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>

Effets des Deformations du Réseau Cristallin Sur la Luminescence du Naphtalene "Pur"

J. Megel^a, P. Pee Et^a & F. Dupuy^a

^a Laboratoire d'Optique Moléculaire, Equipe de Recherche du C.N.R.S. N° 134, Université de Bordeaux, I, 33405, Talence

Version of record first published: 21 Mar 2007.

To cite this article: J. Megel, P. Pee Et & F. Dupuy (1974): Effets des Deformations du Réseau Cristallin Sur la Luminescence du Naphtalene "Pur", Molecular Crystals and Liquid Crystals, 25:1-2, 63-69

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407408083405>

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.

Effets des Deformations du Réseau Cristallin sur la Luminescence du Naphtalène "Pur"

J. MEGEL, P. PEE et F. DUPUY

*Laboratoire d'Optique Moléculaire
Equipe de Recherche du C.N.R.S. N° 134
Université de Bordeaux I 33405 Talence*

(Received June 12, 1973)

Les spectres de fluorescence directe et retardée du cristal de naphthalène ont été étudiés entre 77° K et 300° K, sous différentes excitations. Le naphthalène soumis à des traitements mécaniques (broyage de l'échantillon), fait apparaître de nouvelles raies et bandes attribuées à des traces de pyréne et aux déformations du réseau qu'elles provoquent.

Prompt and delayed fluorescence of naphthalene in crystal state differently excited are investigated from 77 to 300° K. The naphthalene mechanically treated (grinding) shows new lines and bands we may attribute to pyrene traces and to the lattice perturbations induced.

INTRODUCTION

Des modifications spectrales importantes peuvent être observées dans la luminescence des cristaux moléculaires sous l'effet de divers facteurs externes. Ainsi par exemple des échantillons d'anthracène¹, naphthalène et phénanthrène soumis à de très hautes pressions font apparaître une émission large non structurée attribuée à l'excimère.²⁻³ L'identification des spectres de fluorescence du naphthalène soumis à différentes pressions, a conduit d'autres auteurs⁴ à considérer trois types d'états excitoniques perturbés.

D'autre part, l'influence des déformations thermiques et mécaniques, et l'effet des impuretés en très faibles concentrations ont fait l'objet de nombreuses recherches par différents auteurs tant en fluorescence qu'en absorption. C'est ainsi que Shpak et Sheremet⁵ ont mis en évidence pour le cristal d'anthracène, soumis à des déformations, de nouvelles bandes intenses attribuées aux molécules d'anthracène qui ont subi des déformations au voisinage d'impuretés

ou défauts. Par contre, ils n'observent pour le naphthalène que de faibles modifications spectrales (aucune série de raies additionnelles) à la suite du broyage mécanique.

Dans ce travail, nous nous sommes attachés à rechercher systématiquement l'effet d'un broyage sur des cristaux de naphthalène par l'étude de leur luminescence directe et retardée. On sait, en effet, que la fluorescence retardée de cristaux dopés⁶⁻¹⁴ a permis des études de mécanismes de transfert d'énergie et d'annihilation.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous opérons sur des cristaux de naphthalène purifié au four à fusion de zones et nous utilisons les conventions suivantes:

échantillon [1] = un cristal de naphthalène purifié par zones,

échantillon [2] = le même cristal finement broyé (poudre cristalline)

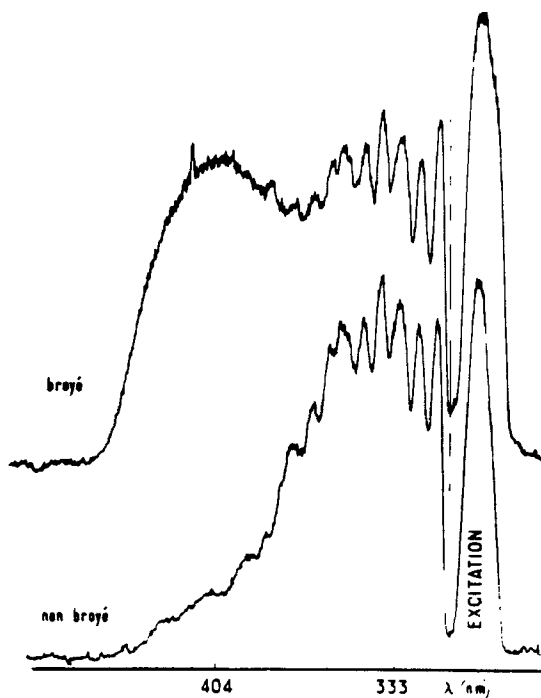


FIGURE 1 Spectres de fluorescence directe à -196°C de l'échantillon de naphthalène non broyé et du même échantillon broyé.

Emission directe

1) - Avec l'échantillon [1], excité par 313 nm, nous observons à -196°C une fluorescence constituée de raies fines et intenses (figure 1). Quand la température augmente, les raies s'élargissent et sous le spectre, il apparaît une bande large centrée sur 340-350 nm qui persiste pratiquement seule à température ordinaire.

Si maintenant, toujours à -196°C , on déplace l'excitation vers les grandes longueurs d'onde, jusqu'à 325 nm, le spectre est conservé en finesse et en intensité, mais au-delà, il disparaît et on remarque une nouvelle émission structurée et d'intensité faible comportant quatre raies qu'on peut situer en 344, 351, 356 et 374 nm.

Mais si pour une longueur d'onde excitatrice centrée en 325 nm, l'intensité reste la même quand on augmente la température, comme dans le cas d'une excitation en 313 nm, sur une excitation centrée en 333 nm, on remarque une augmentation de l'intensité de la bande large en 340-350 nm qui est la même quelle que soit l'excitation, liée à une énergie d'activation de $1\,100\text{ cm}^{-1}$ (figure 2).

2) - Avec l'échantillon [2], le spectre observé à -196°C , présente, outre le même émission que celle du [1], deux raies intenses en 376 et 398 nm et une bande bleue s'étendant de 380 à 470 nm.

Au cours du réchauffement, la même émission que celle du [1] se comporte comme dans le cas du [1] tandis que la bande bleue décroît régulièrement pour disparaître vers -90°C et que l'intensité des raies en 376 et 398 nm ne varie pratiquement pas.

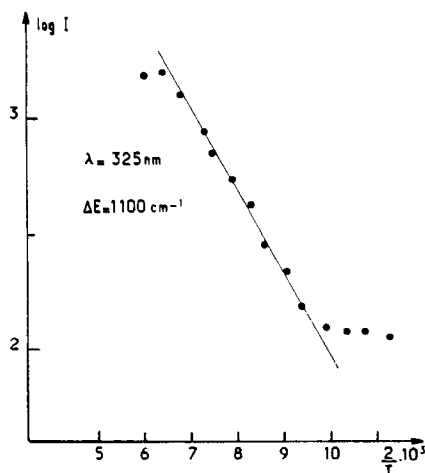


FIGURE 2 Variation d'intensité, en fluorescence directe, de la bande U.V. du naphthalène en fonction de l'inverse de la température.

Un déplacement de l'excitation vers les grandes longueurs d'onde se traduit, à -196°C , par la disparition, à partir de 325 nm, du spectre structuré U. V. du naphthalène et de la bande bleue. Les raies en 376 et 398 nm persistent avec une intensité pratiquement constante avant de disparaître brusquement quand l'excitation arrive en 366 nm. Comme pour le [1], l'émission de la bande en 340-350 nm est liée à une énergie d'activation de $1\,100\text{ cm}^{-1}$ quand l'excitation est centrée sur 333 nm.

Emission retardée

Nous opérons dans tous les cas en excitation totale.

1) - Pour l'échantillon [1], l'émission U. V. structurée croît légèrement à partir de -196°C , et est très vite recouverte, quand la température augmente, par une bande très large qui s'étend de 320 à 400 nm. Son intensité croît progressivement jusqu'à la température ordinaire. L'énergie d'activation correspondante est de 900 cm^{-1} .

2) - Avec l'échantillon [2], on obtient à -196°C , le spectre structuré U. V. du naphthalène mais de très faible intensité, les raies en 376 et 398 nm, une bande

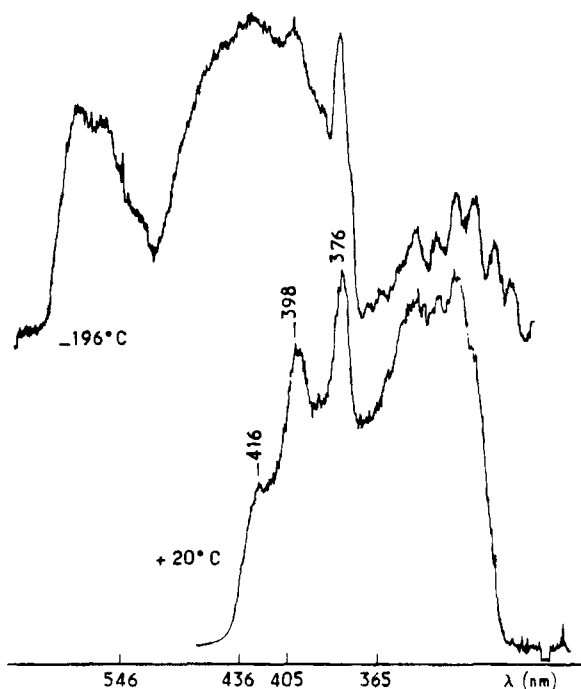


FIGURE 3 Spectres de fluorescence retardée du naphthalène broyé à -196°C et à 20°C .

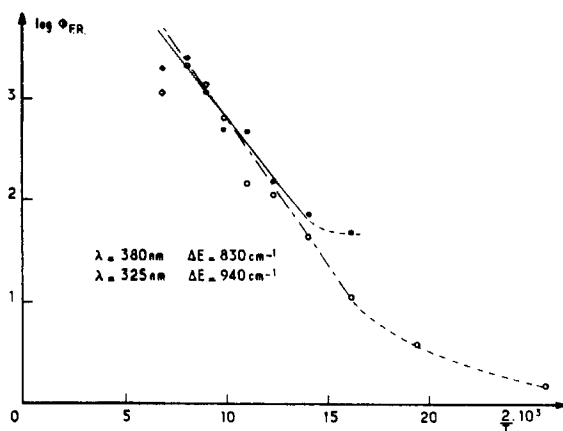


FIGURE 4 Variations d'intensité de la fluorescence retardée du naphthalène broyé et de la première raie de broyage en fonction de l'inverse de la température.

large et intense centrée en 423 nm, et une émission plus rouge (courbe à -196°C de la figure 3).

Quand la température augmente, la bande large et le spectre rouge décroissent très rapidement pour disparaître dès -150°C tandis que le spectre structuré U. V. croît très légèrement. A partir de -150°C , la bande large U. V. déjà observée avec l'échantillon [1] apparaît.

La température continuant à augmenter, cette bande large et les raies en 376 et 398 nm croissent pratiquement de la même façon jusqu'à la température ordinaire (figure 3). Comme avec le cristal non broyé, l'énergie d'activation est égale à environ 900 cm^{-1} (figure 4). On peut noter également, quand la bande bleue disparaît, l'apparition d'une troisième raie en 416 nm dont l'évolution de l'intensité suit celle des deux raies en 376 et 398 nm.

INTERPRETATION

Avec le cristal non broyé, comme avec le cristal broyé, la variation d'intensité de la bande large U.V. quand l'excitation est centrée sur 333 nm, permet de mettre en évidence un piège singulet à 1100 cm^{-1} au-dessous de l'exciton singulet du cristal. La variation de l'intensité de l'émission observée derrière un phosphoroscope s'explique aussi par la présence d'un piège triplet situé à 900 cm^{-1} au-dessous du triplet du naphthalène.

Si avec le cristal non broyé l'émission directe ou retardée ne comporte qu'une partie U.V., avec le cristal broyé nous avons vu que la fluorescence directe comporte à -196°C , en plus de cette partie U.V., une large bande bleue très

intense et des raies fines en 376 et 398 nm que l'on retrouve également quand on observe l'émission à travers un phosphoroscope. Mais si l'ensemble du spectre U.V. et les raies en 376 et 398 nm ont la même évolution avec la température que l'ensemble du spectre U.V. qui vient seul avec l'échantillon [1], la bande bleue disparaît très rapidement quand la température augmente.

Si on attribue cette émission bleue à l'excimère du naphthalène²⁻³⁻⁴, puisqu'elle semble liée directement au monomère (molécules responsables du spectre structuré U.V.), il est difficile d'expliquer son comportement ainsi que celui du spectre U.V. non structuré. Par contre, l'attribution du spectre large U.V., à l'excimère du naphthalène permettrait de rendre compte des différents comportements.

En fluorescence directe, l'émission U.V. excimérique n'est obtenue qu'à hautes températures, elle a son maximum en 340-350 nm, et elle correspond à un niveau excité vers $30\,000\text{ cm}^{-1}$. On a vu également que si l'excitation est centrée sur 333 nm, il faut une énergie de $1\,100\text{ cm}^{-1}$ pour l'observer avec une intensité d'ailleurs égale à celle obtenue par une excitation en 313 nm. Le niveau de l'excimère en $30\,000\text{ cm}^{-1}$ ne peut donc pas être atteint directement. Il résulte d'un passage par la bande de l'exciton du cristal. L'absence de cette émission à basse température peut s'expliquer si on suppose que l'énergie est en partie piégée dans des défauts, que l'on augmente au broyage et dont la première raie se situerait en $29\,980\text{ cm}^{-1}$, en accord avec l'énergie d'activation de $1\,100\text{ cm}^{-1}$. Ces défauts cristallins seraient responsables de la structure observée à -196°C , par une excitation en 333 nm.

La présence des raies en 376 et 398 nm et de la forte bande bleue obtenues dans le cristal broyé, s'explique si on tient compte que dans les cristaux de naphthalène purifié au four à fusion de zones, il est très difficile d'éliminer totalement le pyrène. En effet, des expériences effectuées sur du naphthalène dopé au pyrène à des concentrations variant de 10^{-1} M/M à 10^{-10} M/M montrent les émissions correspondantes au pyrène,¹⁵ en particulier les raies en 376 et 398 nm qui se superposent exactement aux raies obtenues en broyant le naphthalène "pur". La légère différence entre nos résultats et ceux de SCHMILLEN¹⁶ est due aux traces d'anthracène contenues dans le pyrène que nous utilisons.

La comparaison avec les cristaux dopés, nous permet aussi de montrer¹⁵ que le piège triplet à 900 cm^{-1} comme le piège singulet à $1\,100\text{ cm}^{-1}$ au-dessous de la bande de l'exciton singulet du naphthalène sont liés à la présence des molécules de pyrène. Ces molécules, qui ne syncrystallisent pas avec le naphthalène¹⁷ en déforment le réseau et ce, d'autant plus que le cristal est broyé.

On retrouve dans ce cas le rôle des impuretés qui, par leurs interactions avec les molécules avoisinantes perturbent l'état excitonique local et créent des zones de défauts d'énergie excitonique moyenne plus basse¹⁸.

Par une étude systématique des dopages à différentes concentrations en pyrène, on a également pu montrer¹⁵ que seuls ces défauts pouvaient expliquer

l'existence de la fluorescence retardée dans le cristal "pur". A la limite, on peut supposer qu'aucune fluorescence retardée ne doit être observée si d'un point de vue chimique et cristallographique, le cristal est parfait.

Bibliographie

1. Tanaka J., Koda T., Shionoya S. et Minomura S. *Bull. Chem. Soc. Japan* 38, 1559, (1965)
2. Jones P.F. et Nicol M. *J. Chem. Phys.* 43, 3759 (1965) 48, 5440 (1968)
3. Beardslee R. A. et Offen H. W. *J. Chem. Phys.* 55, 3516 (1971)
4. Schnaithmann R. et Wolf H.C. *Z. Naturforsch.* 20a, 76 (1965)
5. Sphak M.T. et Sheremet N.I. *Opt. Spectrosc* 17, 374 (1964)
6. Azarraga L., Misra T.N. et Mc Glynn S.P. *J. Chem. Phys.* 42, 3720 (1965)
7. Misra T.N. et Mc Glynn S.P. *J. Chem. Phys.* 44, 3816 (1966)
8. Srinivasan B.N., Kinoshita M. et Mc Glynn S.P. *J. Chem Phys.* 47, 5090 (1967)
9. Kinoshita M. et McGlynn S.P. *Mol. Crystals* 4, 231 (1968)
10. Mc Glynn S.P., Kinoshita M., Mc Carville M., Srinivasan B.N. et Rabalais J.W. *Photochemistry and Photobiology* 8, 349 (1968)
11. Mc Carville M.E. et Mc Glynn S.P. *Photochemistry and Photobiology* 10, 171 (1969)
12. Yee E.M. et El Sayed M.A. *J. Chem. Phys.* 52, 3075, (1970)
13. Dupuy F. et Rousset Y. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 270, 484, (1970)
14. Rousset Y. et Sancey J. *J. Chim. Phys.* 68, 373, (1971)
15. Megel I., Pee P., Dupuy F. *Chem.Phys. Letters*, 20, 595, (1973).
16. Schmillen A. *Z. Naturforsch.* 16a, 5, (1961)
17. Stevens B. *Spectrochim. Acta* 18, 439, (1962)
18. Hochstrasser R.M. *Rad. Res.* 20, 107, (1963)