



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

Etude de L'Influence de la Température sur L'emission Longue Durée de Monocristaux Purs I. Etude entre 50 K et 293 K de Trois Composés Isologues de L'anthracène: Thioxanthène, Thianthrène et Phénoxathine

Michèle Vial^a & Michel Martin-bouyer^a

^a Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire, Université de Savoie, Faculté des Sciences et des Techniques de Chambéry, B.P. 1104, 73001, Chambéry, Cédex

Version of record first published: 20 Apr 2011.

To cite this article: Michèle Vial & Michel Martin-bouyer (1981): Etude de L'Influence de la Température sur L'emission Longue Durée de Monocristaux Purs I. Etude entre 50 K et 293 K de Trois Composés Isologues de L'anthracène: Thioxanthène, Thianthrène et Phénoxathine, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 76:1-2, 145-158

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948108074682>

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.

Etude de L'Influence de la Température sur L'émission Longue Durée de Monocristaux Purs I. Etude entre 50 K et 293 K de Trois Composés Isologues de L'antracène: Thioxanthène, Thianthrène et Phénoxathine

Investigation of the Temperature Dependence of the
Long-Lived Emission from Pure Single Crystals
I. Investigation in the Range 50-293 K of Three Anthracene
Analog: Thioxanthene, Thianthrene and Phenoxathine

MICHÈLE VIAL et MICHEL MARTIN-BOUYER

*Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire, Université de Savoie, Faculté des Sciences et
des Techniques de Chambéry, B.P. 1104, 73011 Chambéry Cédex*

(Received March 9, 1981)

L'étude, sur des monocristaux purs, de la luminescence retardée résultant d'une excitation lumineuse pulsée a permis d'établir diverses relations concernant l'influence de la température sur l'intensité et la durée de vie de cette émission. Les courbes de déclin obtenues présentent une décroissance exponentielle. L'étude de la variation de l'intensité selon la longueur d'onde d'observation a permis également de déterminer les maximums des spectres d'émission qui sont en bon accord avec les spectres d'émission déjà enregistrés sous excitation continue.¹ L'étude des courbes de déclin de l'émission en fonction de la température montre la diminution rapide de l'intensité d'émission et du temps de vie lorsque la température augmente et permet d'établir une hypothèse du mécanisme de désactivation du premier état triplet.

The investigation on pure single crystals of the delayed luminescence following a pulsed excitation enabled us to derive some relations about the temperature dependence of the intensity and the lifetime of this emission. The decay curves obtained showed an exponential decay. The study of intensity changes with the detection wavelength also enabled us to determine the maxima of the emission spectra in good agreement with the emission spectra previously recorded under direct excitation.¹ The investigation of the temperature dependence of emission decay curves indicated a

fast decrease of emission intensity and lifetime with increasing temperature and led us to make an assumption about the deactivation process of the lowest triplet state.

INTRODUCTION

Au cours d'un précédent travail,¹ nous avons enregistré les spectres d'absorption et d'émission sous excitation monochromatique et continue de monocristaux purs de thioxanthène, de thianthrène et de phénoxathine, à température ambiante et à 77 K. Nous avons pu ainsi mettre en évidence l'influence de la présence des hétéroatomes sur les conversions intersystèmes $S_1 \rightarrow T_n$, en particulier par l'observation d'une phosphorescence très intense à 77 K et qui reste détectable même à température ambiante. Ces conditions nous ont donc permis de faire une étude de cette émission longue durée, sous excitation pulsée, pour des températures allant de 50 K à l'ambiante.

CONDITIONS EXPERIMENTALES

1) Echantillons

Les différents produits chimiques du commerce (Merck) ont été purifiés selon diverses méthodes. Ils ont été d'abord chromatographiés sur colonne de gel de silice dans l'éther de pétrole, puis recristallisés trois fois dans l'éthanol ultrapur pour le thioxanthène et le thianthrène et dans le méthanol pour la phénoxathine.

La préparation des monocristaux a été effectuée dans un four de Bridgman pour le thioxanthène et le thianthrène et dans un four à fusion de zone pour la phénoxathine, ces deux dispositifs ayant été conçus et réalisés au laboratoire.

2) Montage optique (Figure 1)

Le cristal est soumis à l'excitation par un tube à éclairs dont les deux électrodes sont alimentées par la décharge d'une batterie de condensateurs à très faible self chargés sous une tension comprise entre 1000 et 3000 V et qui permet d'obtenir des impulsions lumineuses de courte durée (10^{-4} à 10^{-3} seconde) et de puissance variable. Une troisième électrode, qui entoure le tube à éclairs, est alimentée par un courant NF; elle provoque l'ionisation du gaz de remplissage et commande l'amorçage du tube à éclairs.

Trois compteurs de temps prédéterminés, pilotés par une horloge, ouvrent ou ferment les différents contacts nécessaires à la commande du tube à éclairs et des deux obturateurs mécaniques respectivement placés sur les faisceaux d'excitation et d'émission. Dans la Figure 2, nous schématisons le déroulement des différentes opérations.

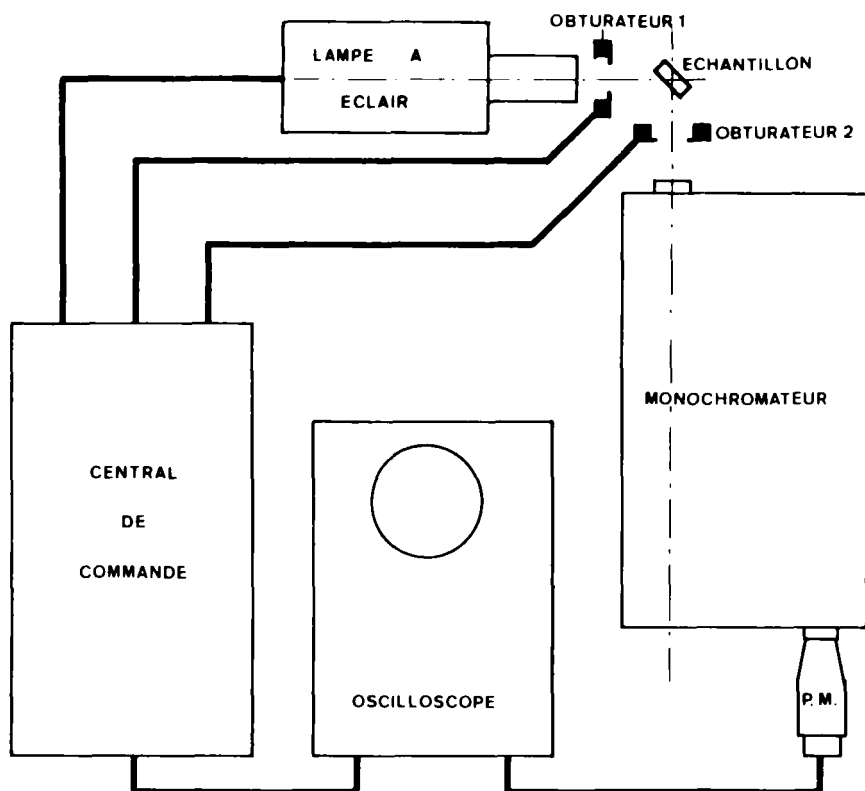


FIGURE 1 Dispositif expérimental pour mesure des temps de vie supérieurs à 10^{-4} seconde.

Le faisceau d'émission est ensuite analysé par un monochromateur à réseau D330 (R.P.I.), puis capté par un photomultiplicateur à cathode frontale (56 UVP) polarisé sous -1700 V dont l'anode est reliée directement à un oscilloscope à mémoire Tektronix (type 549) dont le déclenchement s'effectue en même temps que l'ouverture de l'obturateur d'observation et sur l'écran duquel on observe la décroissance de l'émission. Les courbes mémorisées sont enregistrées grâce à une chambre photographique type polaroid.

Après la mise au point de ce dispositif, il a été possible de mesurer l'émission retardée de composés dont les temps de vie sont compris entre 10^{-4} seconde et plusieurs secondes.

La dépendance en température a pu être étudiée grâce à un cryostat à température variable, Model 21 SC Cryodyne, utilisant l'hélium comme gaz de refroidissement.

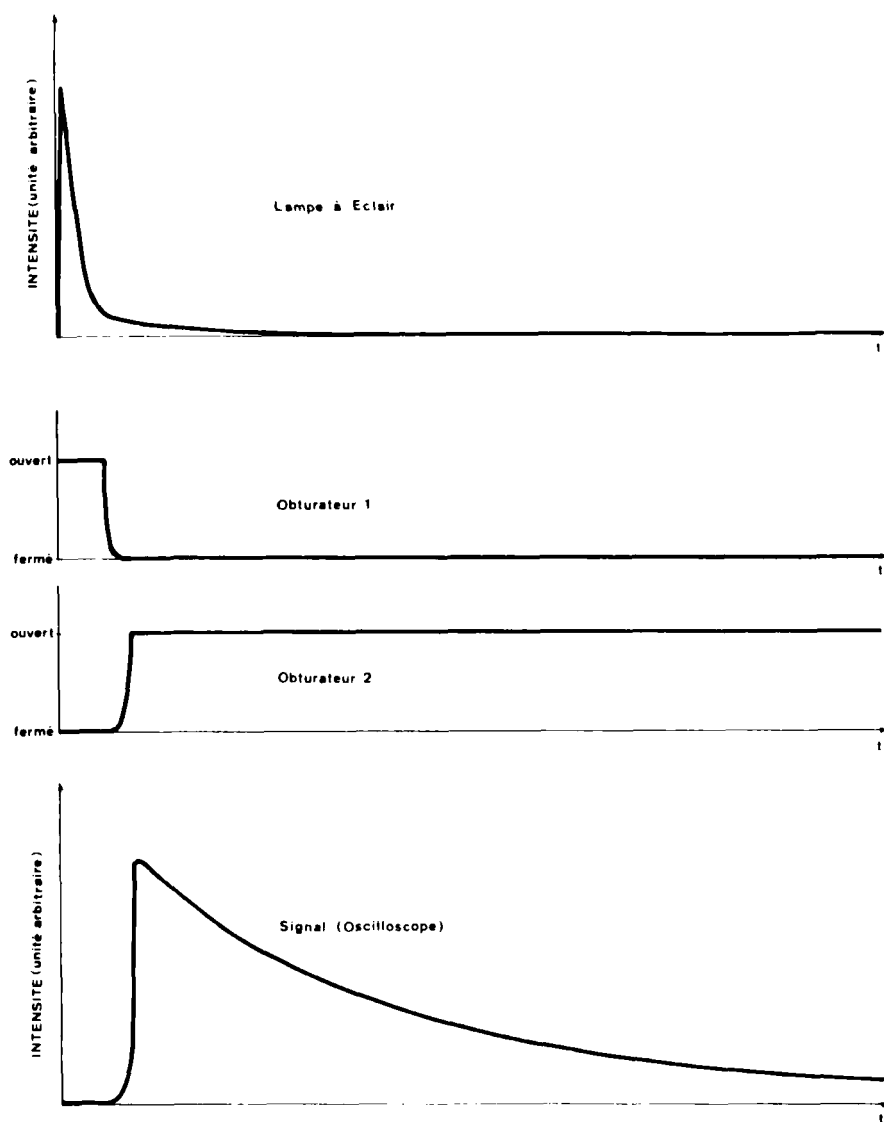


FIGURE 2 Diagramme de fonctionnement des différents éléments du dispositif de mesure des temps de vie.

RESULTATS ET DISCUSSION

1) Spectres d'émission retardée à 77 K

Pour les trois composés étudiés, nous avons enregistré les courbes de déclin $I = f(t)$ pour différentes longueurs d'onde d'émission. A partir de ces courbes,

nous avons construit les courbes d'intensité au début de l'émission $I_{\max.}(t = 0)$ en fonction de la longueur d'onde (Figures 3, 4, 5). Dans les trois cas, les longueurs d'onde correspondant aux maximums de ces spectres d'émission sont en bon accord avec les spectres d'émission enregistrés sous excitation monochromatique et continue.¹

2) Evolution de l'émission retardée en fonction de la température

Grâce au cryostat à température variable, nous avons enregistré les courbes de déclin du maximum d'émission (435 nm pour le thioxanthène, 450 nm pour le thianthrène, 440 nm pour la phénoxathine), pour des températures allant de 50 K à l'ambiante. Dans chaque cas, nous observons une diminution très rapide de l'intensité d'émission dès que la température augmente. Pour exemple, dans les Figures 6a et 6b sont représentées les courbes de variation de l'intensité en fonction de la température pour deux des composés étudiés, le thioxanthène et le thianthrène.

A partir des courbes de déclin enregistrées aux différentes températures, nous avons calculé les temps de vie des états excités correspondants, à la fois par méthode graphique et par régression linéaire avec un facteur de corrélation dans tous les cas supérieur ou égal à 0,99. Nous avons ainsi pu constater

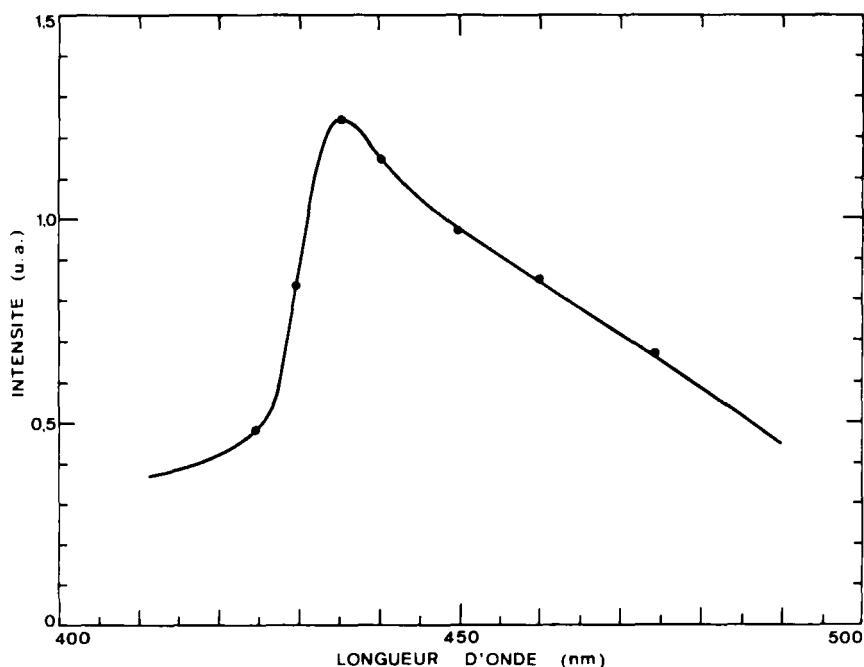


FIGURE 3 Variation du maximum d'intensité de l'émission retardée, à 77 K, du thioxanthène cristallin en fonction de la longueur d'onde.

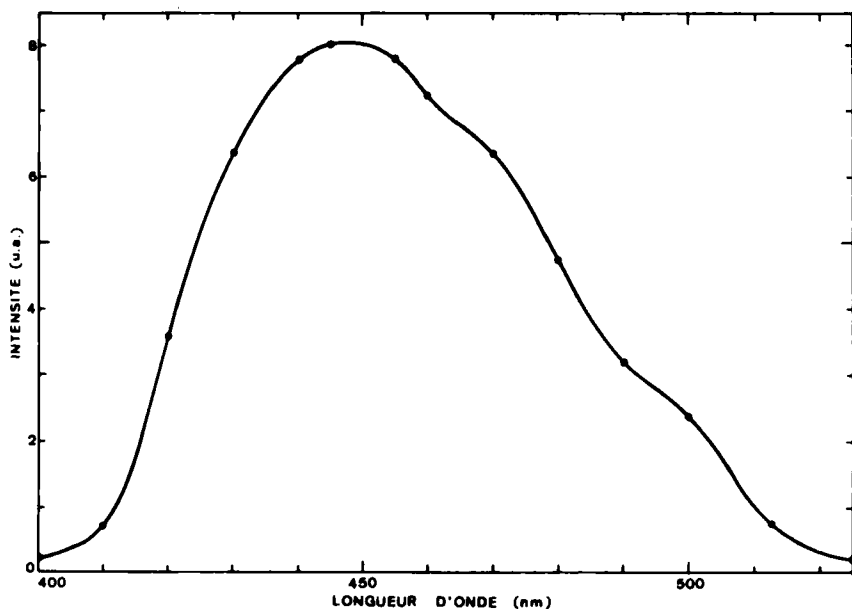


FIGURE 4 Variation du maximum d'intensité de l'émission retardée, à 77 K, du thianthrène cristallin en fonction de la longueur d'onde.

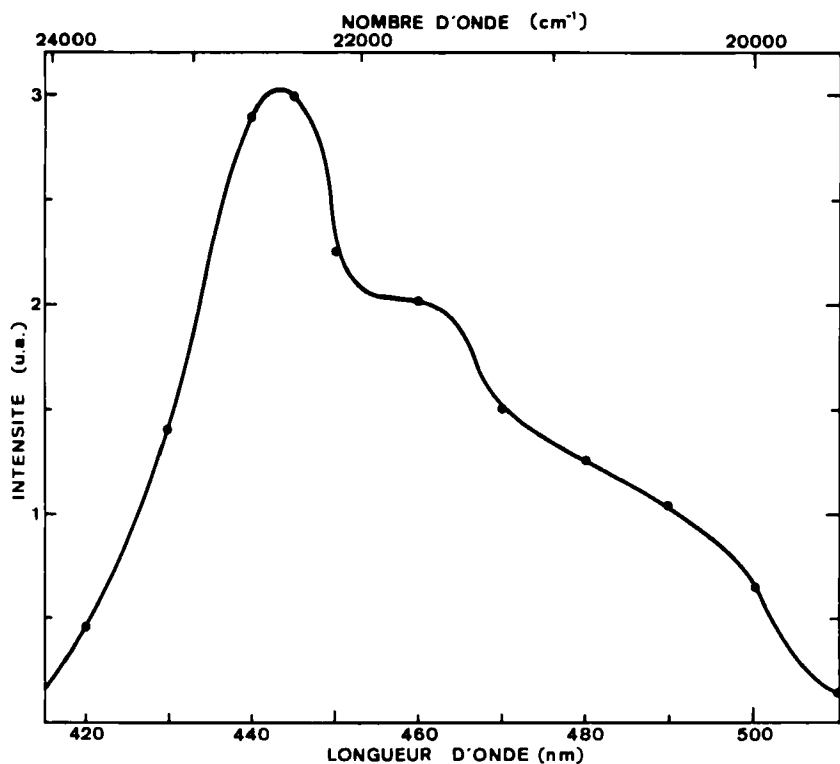


FIGURE 5 Variation du maximum d'intensité de l'émission retardée, à 77 K, d'un cristal de phénoxathine en fonction de la longueur d'onde.

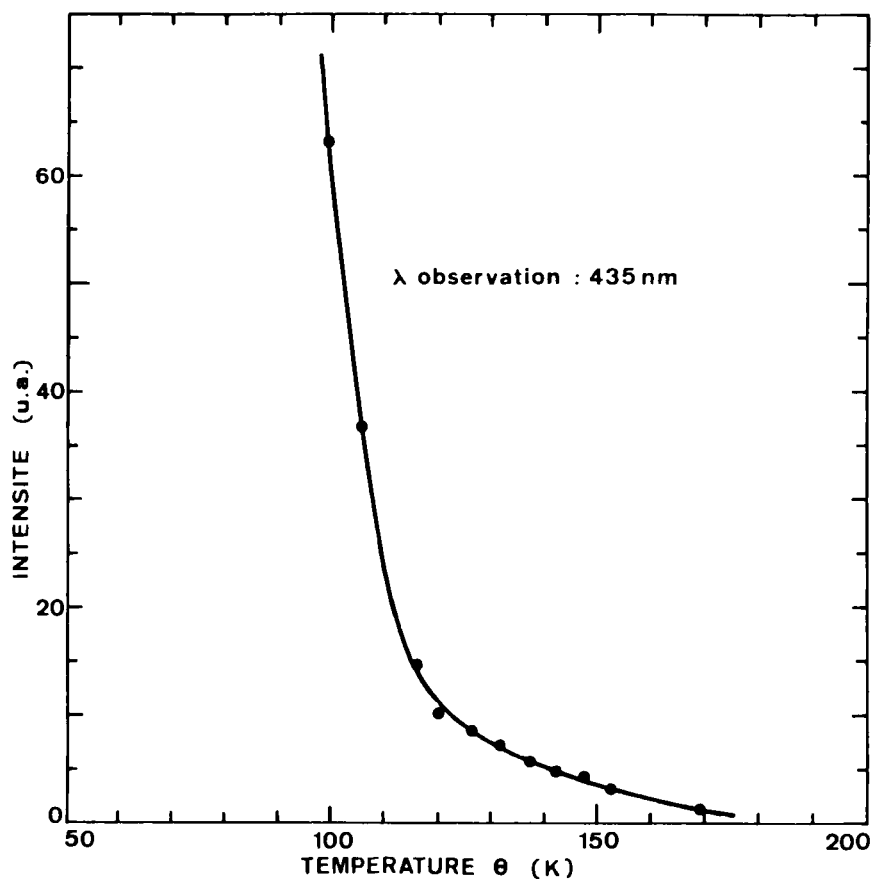


FIGURE 6a Variation du maximum d'intensité de l'émission retardée du thioxanthène monocristallin en fonction de la température.

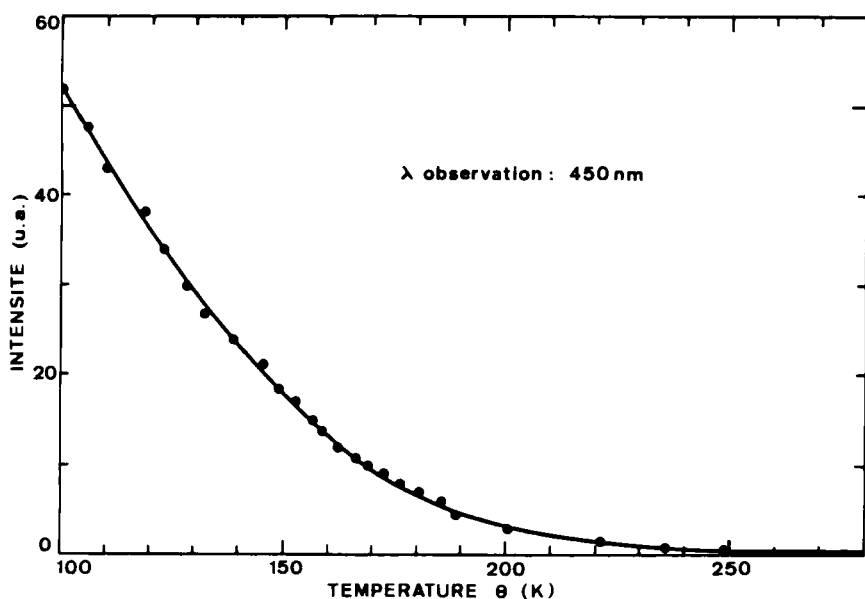


FIGURE 6b Variation du maximum d'intensité de l'émission retardée du thianthrène monocristallin en fonction de la température.

que toutes les courbes de déclin enregistrées sont des exponentielles simples, donc avec un seul temps de vie correspondant.

Pour chaque composé, nous avons étudié la variation du temps de vie en fonction de la température:

a) Thioxanthène Les résultats obtenus à partir des différentes mesures sont rassemblés dans le tableau ci-dessous:

θ (K)	$\theta^{-1} \times 10^3$ (K ⁻¹)	τ (ms)	$k = \frac{1}{\tau}$ (s ⁻¹)	$k - k_0$
283	3,5	0,88	1136	1088
272	3,7	1,46	685	637
259	3,9	1,57	637	589
235	4,3	2,32	431	383
223	4,5	2,43	412	364
197	5,1	3,3	303	255
171	5,8	5,96	168	120
154	6,5	9,77	102	54
134	7,5	15,08	66	18
117	8,5	20,86	48	
103	9,7	20,71	48,3	
83	12	20,62	48,5	

On remarque que la constante de vitesse de l'émission de phosphorescence diminue lorsqu'on abaisse la température et atteint une valeur constante k_0 à partir de 125 K environ (Figure 7). Le fait que l'intensité de l'émission diminue alors que la vitesse de déclin augmente lorsque la température augmente, permet de conclure qu'un processus non radiatif activé thermiquement intervient dans la désactivation de l'état triplet et que c'est, probablement, ce transfert qui dépend de la température alors que la transition radiative a une constante de vitesse indépendante de la température.

Ce type de mécanisme peut être représenté par une expression du type "loi d'Arrhénius":

$$k = k_0 + k'e^{-\Delta E/k\theta}$$

où k_0 est la vitesse de déclin de l'état 0 du triplet, indépendante de la température, ΔE l'énergie d'activation et k' le facteur de fréquence.

La courbe $\text{Ln}(k - k_0) = f(1/\theta)$ vérifie cette expression (Figure 8). La pente de la droite obtenue nous permet de calculer un ΔE de l'ordre de 660 cm⁻¹. Cette valeur de ΔE pourrait correspondre à un quantum vibrationnel. Cela signifie que des vibrations intramoléculaires pourraient être responsables de la dépendance en température. Le fait que l'intensité de l'émission diminue quand la température croît et qu'il n'y a pas de déplacement du spectre d'émission correspondant à ΔE , montre que la désactivation de ce niveau vibrationnel du triplet se fait de façon non radiative. On peut donc conclure que

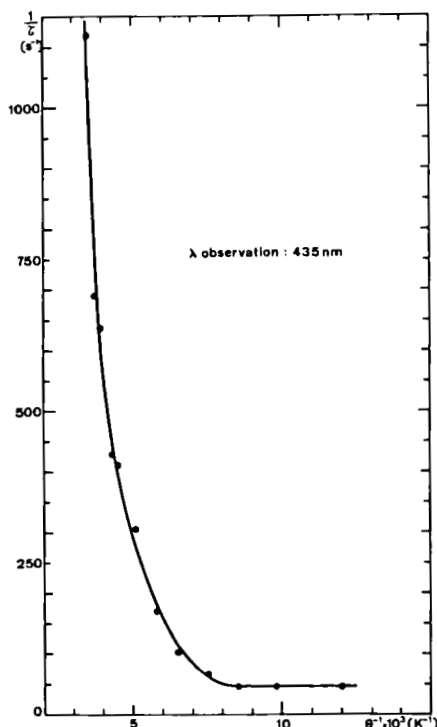


FIGURE 7 Variation de la constante de vitesse ($k = 1/\tau$) de déclin de l'émission retardée du thioxanthène monocristallin en fonction de l'inverse de la température.

lorsque la température augmente, à partir de 125 K, l'activation thermique conduit les molécules du thioxanthène vers un niveau vibrationnel situé à 660 cm^{-1} du zéro triplet et produit l'extinction de la phosphorescence par désactivation non radiative.

Ce processus de désactivation de l'état triplet a été signalé par de nombreux auteurs.²⁻⁶

b) Thianthrène Les résultats obtenus à partir des courbes de déclin d'un cristal de thianthrène sont rassemblés dans le tableau ci-dessous:

$\theta(\text{K})$	$\theta^{-1} \times 10^3 (\text{K}^{-1})$	$\tau (\text{ms})$	$k = \frac{1}{\tau} (\text{s}^{-1})$	$k - k_0 (\text{s}^{-1})$
290	3,5	4,1	244	178
273	3,7	7,3	137	71
250	4	10,2	98	32
223	4,5	13,8	72	6
173	5,8	15,9	63	
123	8,1	15,1	66	
77	13	15,2	66	
60	16,7	15,6	64	

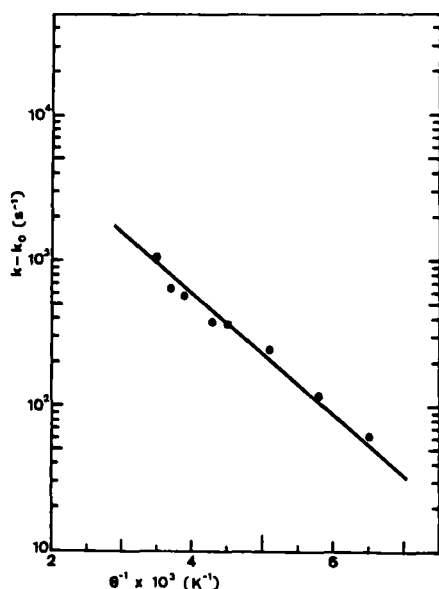


FIGURE 8 Variation de $\text{Ln}(k - k_0)$ en fonction de l'inverse de la température pour le thioxanthène monocristallin (détermination de l'énergie d'activation).

La Figure 9 rend compte de la variation de k avec θ et on remarque, comme pour le thioxanthène, que k tend vers une valeur constante k_0 lorsque θ diminue. Pour le thianthrène, la valeur $k_0 = 66 \text{ s}^{-1}$ est atteinte à partir de 200 K environ.

L'application des valeurs expérimentales à une courbe d'Arrhénius est également satisfaisante (Figure 10) et l'énergie d'activation calculée est de l'ordre de 2360 cm^{-1} . On remarque que cette énergie d'activation est beaucoup plus grande que dans le cas du thioxanthène.

c) Phénoxathine La constante de vitesse décroît lorsque la température diminue jusqu'à une valeur pratiquement constante ($k_0 \approx 22 \text{ s}^{-1}$) au-dessous de 100 K (voir tableau ci-dessous et Figure 11).

$\theta(\text{K})$	$\theta^{-1} \times 10^3 (\text{K}^{-1})$	$\tau (\text{ms})$	$k = \frac{1}{\tau} (\text{s}^{-1})$	$k - k_0 (\text{s}^{-1})$
286	3,5	6,8	147	125
273	3,7	10,6	94,3	72
250	4	12,1	82,6	61
225	4,4	15,2	65,8	44
200	5	18,7	53,5	32
175	5,7	27	37	15
150	6,7	31,9	31,3	9
125	8	35,2	28,4	6
100	10	40,4	24,8	3
77	13	45,9	21,8	
50	20	47,1	21,2	

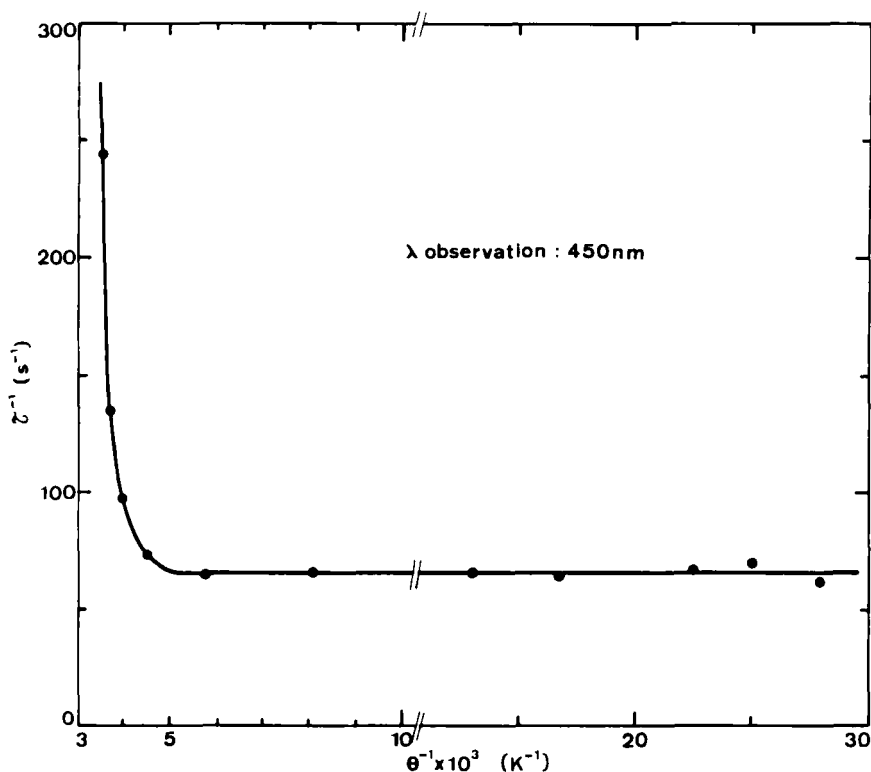


FIGURE 9 Variation de la constante de vitesse ($k = \tau^{-1}$) de déclin de l'émission retardée du thianthène monocristallin en fonction de l'inverse de la température.

Ces valeurs expérimentales satisfont la relation d'Arrhénius (Figure 12) et l'énergie d'activation est de l'ordre de 780 cm^{-1} .

CONCLUSION

La mesure des temps de déclin de la phosphorescence en fonction de la température révèle que, entre 50 K et 293 K, le déclin est uniexponentiel et que les constantes de vitesse de désactivation vérifient la relation d'Arrhénius. La dépendance de l'intensité et du temps de vie de l'émission phosphorescente en fonction de la température est importante pour les trois produits étudiés. Nous rassemblons, dans le tableau suivant, les différentes valeurs obtenues pour les temps de vie à 77 K et 293 K, ainsi que les énergies d'activation calculées en appliquant la relation d'Arrhénius.

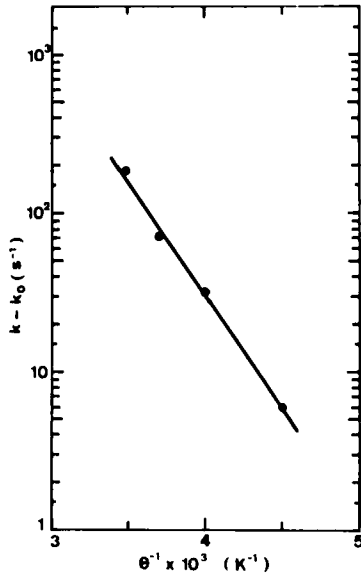


FIGURE 10 Variation de $\text{Ln}(k - k_0)$ en fonction de l'inverse de la température pour le thianthrène monocristallin (détermination de l'énergie d'activation).

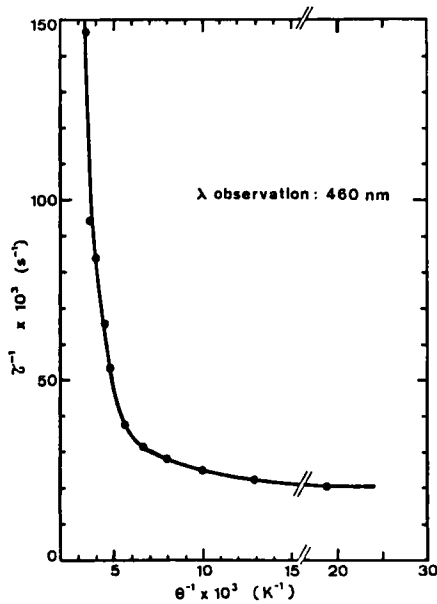


FIGURE 11 Variation de la constante de vitesse ($k = \tau^{-1}$) de déclin de l'émission retardée d'un cristal de phénoxathine en fonction de l'inverse de la température.

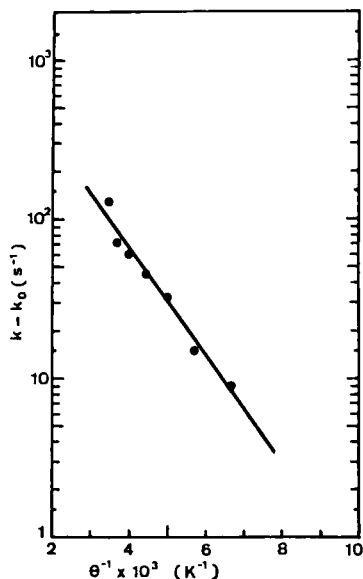


FIGURE 12 Variation de $\text{Ln}(k - k_0)$ en fonction de l'inverse de la température pour un cristal de phénioxathine (détermination de l'énergie d'activation).

Nom du composé	τ (ms) à 77 K	τ (ms) à 293 K	ΔE (cm^{-1})
Thioxanthène	21	0,8	660
Thianthrène	15	4,1	2360
Phénioxathine	45	6,8	780

Le fait que l'intensité d'émission et le temps de vie diminuent lorsque la température augmente montre que la désactivation du triplet se fait par un autre processus, non radiatif, activé thermiquement. Les énergies d'activation calculées sont très inférieures aux différences d'énergie entre les niveaux singulet et triplet, ce qui élimine l'hypothèse de remontée thermique vers le niveau singulet et se trouve confirmé par l'absence de fluorescence retardée. Pour le thioxanthène et la phénioxathine, les énergies d'activation correspondent très certainement à un quantum vibrationnel, le niveau d'énergie ainsi atteint se désactivant de façon non radiative. Pour le thianthrène, la valeur de l'énergie d'activation est grande pour un quantum vibrationnel bien que cela soit possible. On peut imaginer également qu'il y ait remontée thermique vers un autre niveau triplet situé entre S_1 et T_1 . Les règles de sélection concernant les couplages spin-orbite dans le thianthrène montrent que la conversion intersystème $S_1 \rightarrow T_1$ est interdite et qu'il y a probablement passage par un état triplet d'énergie intermédiaire.

Bibliographie

1. M. Vial et M. Martin-Bouyer, *Molec. Cryst. Liq. Cryst.*, à paraître.
2. S. H. Lin et R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2732 (1968).
3. J. Jortner et R. S. Berry, *J. Chem. Phys.*, **48**, 2757 (1968).
4. M. Bixon et J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, **48**, 715 (1968).
5. J. L. Kropp et W. R. Dawson, *Molecular Luminescence*, An international Conference, Ed. by E.C.L.I.M.-New York, Amsterdam, W. A. Benjamin, 39 (1969).
6. M. Bertault et G. Delacote, *J. Chim. Phys.*, **67**, n° 10, 1740-1744 (1970).