

Структура и время-разрешенные спектры фосфоресценции кристаллического и стеклообразного 2-бромбензофенона

О.С. Пышкин¹, Л.М. Буравцева¹, В.Н. Баумер^{1,2}, Р.В. Ромашкин¹,
М.А. Стржемечный¹, Д.И. Злоба¹

¹ Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: pyshkin@ilt.kharkov.ua

² Институт монокристаллов НАН Украины, пр. Ленина, 60, г. Харьков, 61101, Украина
E-mail: buravtseva@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 17 февраля 2009 г.

На микросекундном уровне измерены время-разрешенные спектры фотолюминесценции в широкой области температур в кристаллическом (при 1,6; 52 и 300 К) и стеклообразном (при 1,6 и 95 К) 2-бромбензофеноне. Для каждой из этих физических ситуаций определены характерные времена высвечивания, а именно, для 0–0 полос мономерного излучения из метастабильного (синяя 0–0 полоса) и глобального (красная 0–0 полоса) возбужденных состояний молекулы 2-бромбензофенона в кристалле и бимолекулярного эксимерного излучения. Зависимость от времени интенсивности красной 0–0 полосы при 52 К для кристалла оказалась немонотонной, что является еще одним веским доказательством наличия двух возбужденных состояний и свидетельствует о термоактивированных безызлучательных переходах из метастабильного возбужденного состояния в глобальное. Соответствующая кинетика хорошо описывается системой уравнений для совместного высвечивания. Для лучшего понимания природы аномалий фосфоресценции методом монокристаллической рентгенографии определена кристаллическая и молекулярная структуры 2-бромбензофенона при 100 и 200 К. В пределах температурного интервала 100–300 К кристаллическая структура 2-бромбензофенона остается моноклинной с пространственной группой симметрии $P2_1/a$ ($Z = 4$). Коэффициент линейного теплового расширения анизотропен и типичен (10^{-5} – 10^{-4} К⁻¹) для органических молекулярных кристаллов. Конформационные параметры молекулы относительно сильно меняются с температурой; наиболее интересным представляется поведение связей C–Br и C=O, которые укорачиваются с ростом температуры, что может указывать на ослабление слабых водородных связей периферических окислительных атомов с акцепторами соседних молекул.

На мікросекундному рівні виміряно часо-розділені спектри фотолюмінесценції у широкому інтервалі температур у кристалічному (при 1,6; 52 та 300 К) та склоподібному (при 1,6 та 95 К) 2-бромбензофеноні. Для кожної з цих фізичних ситуацій визначено характерні часи висвітлення компонент фосфоресценції, а саме 0–0 смуг мономерного випромінювання з метастабільного (синя 0–0 смуга) та глобального (червона 0–0 смуга) збуджених станів молекули 2-бромбензофенону в кристалі, а також бимолекулярного эксимерного випромінювання. Часова залежність інтенсивності червоної 0–0 смуги при 52 К для кристала виявилася немонотонною, що є ще одним вагомим доказом наявності двох збуджених станів та свідчить про термоактивовані безвипромінювальні переходи з метастабільного збудженого стану до глобального. Відповідна кінетика добре описується системою рівнянь для спільного висвічування. Для кращого розуміння природи аномалії фосфоресценції методом монокристалічної рентгенографії визначено кристалічну та молекулярну структури 2-бромбензофенону при 100 та 200 К. У межах температурного інтервалу 100–300 К кристалічна структура 2-бромбензофенону залишається моноклінною з просторовою групою симетрії $P2_1/a$ ($Z = 4$). Коефіцієнт лінійного теплового розширення є анізотропним та типовим (10^{-5} – 10^{-4} К⁻¹) для органічних молекулярних кристалів. Конформаційні параметри молекули відносно сильно змінюються з температурою; найцікавішою

здається поведінка зв'язків C–Br та C=O, які коротшають із зростанням температури, що може свідчити про послаблення слабких водородних зв'язків периферичних окислювальних атомів з акцепторами сусідніх молекул.

PACS: 33.50.Dq Спектры флюоресценции и фосфоресценции;
78.55.Qg Аморфные материалы; стекла и другие неупорядоченные твердые тела.

Ключевые слова: стеклообразный 2-бромбензофенон, фотолюминесценция, эксимер, триплетный экситон.

1. Введение

Метод время-разрешенной спектроскопии, в частности фосфоресцентной спектроскопии, позволяет понять последовательность и природу процессов, которые определяют люминесцентное свечение от возбуждения до излучения. Этот метод дает возможность определять характерные времена затухания отдельных полос, а также в комбинации с варьированием температуры — релаксационные параметры. Необходимый уровень временного разрешения определяется конкретной задачей исследования. Для быстротекущих реакций требуется пико- и даже фемтосекундное разрешение. В случае относительно медленного свечения триплетных экситонных возбуждений в молекулярных твердых телах достаточным оказывается разрешение на уровне нескольких микросекунд и даже миллисекунд. Этот метод с успехом применялся на незамещенном бензофеноне как в кристаллическом, так и стеклообразном состоянии [1,2]. Хорошо известно также, что время-разрешенные спектры фосфоресценции в стеклообразном незамещенном бензофеноне являются критической экспериментальной основой современной концепции туннельно-прыжкового переноса экситонов (в данном случае, триплетных) в дисперсных средах [3–5].

Поэтому использование время-разрешенной методики представлялось наиболее адекватным для выяснения физических механизмов, ответственных за то необычное поведение, которое наблюдается в фосфоресценции кристаллического [6] и стеклообразного [7,8] ортобромбензофенона. Действительно, в низкотемпературных интегральных спектрах фотолюминесценции вплоть до 1,6 К не обнаружено структуризации мономерных полос, характерной для кристаллов многих производных бензофенона. Такая структуризация обязана высвечиванию на различных ловушках, которых триплетные возбуждения достигают, мигрируя туннельным образом на сравнительно далекие расстояния в решетке. Поскольку в спектрах фосфоресценции кристаллов ортобромбензофенона структуризации не наблюдалось, было высказано предположение [6], что транспорт триплетных экситонов может быть подавлен. Это предположение основывалось на том, что, во-первых, молекула 2-бромбензофенона (2-BrBP) (см. рис. 1), особенно ее

замещенное крыло, конформационно чрезвычайно податлива и, во-вторых, при возбуждении молекула кардинально меняет свою форму [6]. Первый факт объясняет аномальную ширину всех мономерных полос даже при самых низких температурах, а второй — затрудненность туннельного перемещения возбуждения на соседнюю молекулу из-за необходимости переносить гигантскую деформацию и самой молекулы, и ее окружения (аналог так называемого поляронного сужения когерентной зоны). Одним из критических экспериментов, способных подтвердить это предположение, является время-разрешенная фосфоресценция в стеклообразном 2-бромбензофеноне. При наличии заметного переноса в такой случайной по энергии и расположениям молекул среде можно было ожидать значительного смещения 0–0 полосы со временем на уровне десятков микросекунд (см., например, соответствующие результаты для стеклообразного незамещенного бензофенона [2,4]). Эти выводы теории базируются на решении соответствующего кинетического уравнения [9] для миграции возбуждения в случайной среде, в которой вероятность обменного скачка между узлами i и j описывается распределением [10]

$$v_{ij} = \begin{cases} v_0 \exp(-2\gamma|r_{ij}|) \exp\left(\frac{\epsilon_j - \epsilon_i}{kT}\right), & \epsilon_j > \epsilon_i, \\ v_0 \exp(-2\gamma|r_{ij}|), & \epsilon_j \leq \epsilon_i, \end{cases} \quad (1)$$

где γ — интеграл перекрытия и r_{ij} — расстояние между соседями со средним значением, равным a . Пред-

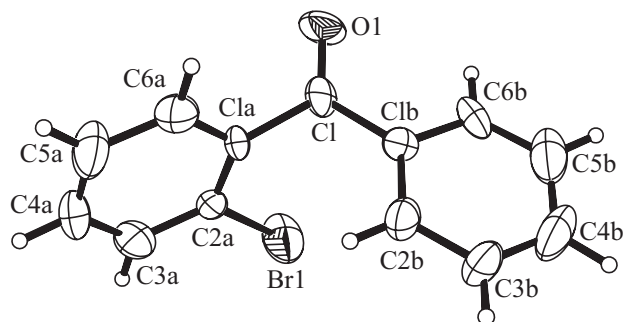


Рис. 1. Молекула 2-бромбензофенона в кристалле при комнатной температуре [15] с 50% эллипсоидами среднеквадратичных смещений.

полагается, что плотность возбужденных состояний является гауссовой функцией от энергии со стандартным отклонением σ с центром при значении, характерном для соответствующего регулярного (кристаллического) состояния. Из этой теории следует, что эффективное значение вероятности скачка описывается выражением [11]

$$v(T) = v_{\infty} \exp[-(T/T_0)^2], \quad (2)$$

где $kT_0 \simeq (2/3)\sigma$. Общий вывод этой теории гласит, что в пределе больших времен ансамбль возбуждений, который начал свою эволюцию в пределах случайного распределения по энергиям и узлам, должен финишировать с энергией ниже центра плотности состояний на величину $\langle \epsilon \rangle_{\infty} = -\sigma^2/kT$. При этом, если речь идет конкретно о стеклообразном незамещенном бензофеноне [1], то $\langle \epsilon \rangle$ как функция времени t приближается к своему пределу $\langle \epsilon \rangle_{\infty}$ по логарифмическому закону со скоростью порядка 100 см^{-1} за каждую декаду. Как показали эксперименты при 62 К по флуоресценции в стекле бензофенона [2], центр 0–0 полосы при $t = 10^{-3}$ с смещен относительно значения при $t = 10^{-6}$ с примерно на 340 см^{-1} .

Нами проведены исследования в режиме разделения во времени флуоресценции в образцах 2-бромбензофенона в кристаллическом и стеклообразном состояниях в широком интервале температур. В первом случае мы изучали кинетику затухания различных (мономерных и эксимерных) полос и оценивали соответствующие энергетические характеристики. Во втором случае основное внимание было уделено кинетике стретч-полос мономерного излучения и эксимерного свечения.

Структура является определяющим фактором не только для конформации возбужденной молекулы в реальном кристаллическом окружении, но и для возможности образования эксимерного состояния, реализуемость которого критическим образом зависит от взаимного расположения соседних групп C=O. Существуют критерии на геометрические параметры [12] этого взаимного расположения, надежные знания о которых может дать только монокристаллическая дифрактометрия. Учитывая тот факт, что тепловое расширение молекулярных кристаллов и, в частности, например, пара-бромбензофенона [13] или 4,4'-дихлорбензофенона [14] даже при температурах порядка 100 К и ниже весьма велико (на уровне 10^{-4} – 10^{-5} К^{-1}), детальное знание кристаллической и молекулярной структур необходимо для нескольких значений температуры, кроме комнатной [15]. Поэтому с помощью монокристаллической рентгенографии нами проведены исследования кристаллов 2-бромбензофенона при температурах 100 и 200 К.

Статья построена следующим образом. Раздел 2 посвящен описанию экспериментальных методик и соответствующих установок. В разд. 3 приведены время-разрешенные спектры 2-бромбензофенона в кристаллическом и стеклообразном состояниях, а также предложено простое описание кинетики затухания свечения из различных типов возбужденных состояний, которые образуются в исследуемых образцах при лазерном возбуждении. В разд. 4 приведены структурные данные при трех температурах; основной упор делается на те параметры кристаллической и молекулярной структуры, которые имеют прямое отношение к изменению процессов люминесценции с температурой. Последний раздел суммирует основные выводы статьи.

2. Экспериментальная техника и образцы

Использованный в данной работе метод измерения временных спектров флуоресценции органических кристаллов основан на стробировании по входу набора счетчиков (в нашем случае использовалось до 16 счетчиков) импульсами с заданными длительностью и периодом следования. Блок-схема измерения время-разрешенных спектров представлена на рис. 2. Сигнал фотоприемника флуоресценции ФЭУ-106, работающего в режиме счета фотонов, одновременно подавался на все входы счетчиков, которые открывались только на время, определяемое длительностью стробирующего импульса. Для получения этих импульсов использовался кварцевый генератор Г5-60 с прецизионным периодом повторения и длительностью прямоугольных импульсов. Сигнал с генератора Г5-60 подавался на распределитель импульсов, на выходе которого формировались импульсы для запуска азотного лазера ЛГИ-21 и серия прямоугольных импульсов для стробирования входов счетчиков. Временное по-

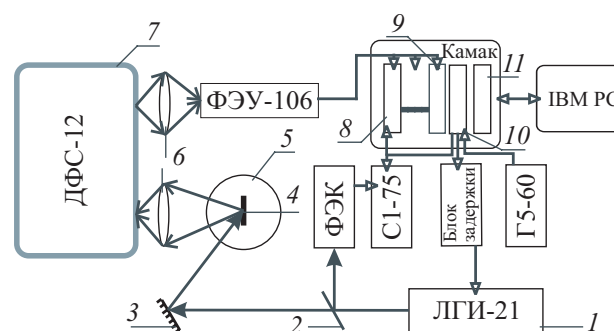


Рис. 2. Принципиальная схема установки для регистрации время-разрешенных спектров флуоресценции. 1 — лазер; 2 — прозрачная кварцевая пластина; 3 — зеркало; 4 — образец; 5 — криостат; 6 — линзы; 7 — спектрофотометр; 8 — 1-й счетчик; 9 — 16-й счетчик; 10 — формирователь импульса; 11 — контроллер.

ложение импульса для запуска азотного лазера относительно импульса, стробирующего вход первого счетчика, могло варьироваться при помощи блока задержки. Положение импульса, стробирующего вход первого счетчика, и лазерного импульса для возбуждения образца визуально контролировалось с помощью скоростного осциллографа С1-75. Точность установки этих импульсов составляла ± 10 нс. Счетчики типа 401, используемые в наших экспериментах, применяются в измерительном комплексе КАМАК. Они предназначены для счета импульсов ГТЛ уровня и содержат по четыре 16-ти разрядных двоичных счетчика с максимальной рабочей частотой 15 МГц. Загрузка фотоумножителя ФЭУ-106 не превышала 5000 имп/с.

Монокристаллические рентгенографические измерения при 100 и 200 К проведены на дифрактометре XCalibur3. Температура стабилизировалась не хуже $\pm 0,1$ К для обеих температур. Для получения данных о структуре из дифрактометрических измерений использованы следующие пакеты программ: CrysAlis [16], SHELXS90 [17], SHELX97 [18] и WinGX [19].

В качестве исходного материала использовался коммерческий 2-бромбензофенон (Ин-т монокристаллов, Харьков, Украина). Процедуры очистки материала и получения кристаллических и стеклообразных образцов подробно описаны в публикациях [6,8,15].

3. Спектроскопические результаты и их обсуждение

Забегая вперед, заметим, что не только спектры, но и кинетика фосфоресценции для стекла и, в особенности, для кристалла сильно зависит от температуры. Поэтому будем представлять результаты для каждой из характерных температур, при которых производились эксперименты. Для кристаллического состояния таких температур было три: $T = 1,6$ К, при которой наблюдается только коротковолновая серия мономерных полос и влияние термической активации минимально; $T = 52$ К, при которой в спектре наблюдаются две колебательные серии полос мономерной фосфоресценции и заметное эксимерное свечение, и $T = 293$ К, при которой фактически существует только долгоживущий эксимер. Для стеклообразного состояния были выбраны две температуры: нижайшая ($T = 1,6$ К), при которой влияние теплового фактора минимально, и 95 К, которая близка к точке, выше которой стекло претерпевает морфологические изменения [8].

Лазерный фотон переводит молекулу в возбужденное синглетное электронное состояние. После быстрой внутренней интеркомбинационной конверсии [20] молекула переходит в триплетное состояние, из которого и происходит относительно медленное фос-

форесцентное излучение. Поскольку форма возбужденной молекулы в энергетически оптимальной ситуации (глобальный минимум) кардинально отличается от формы в невозбужденном состоянии, возбуждение при низких температурах не переводит молекулу в конформацию глобального минимума, а оставляет ее в некотором метастабильном возбужденном состоянии, разность между значениями энергии которых составляет величину E_0 . Переходу в глобальный минимум, характеризующийся очень большой деформацией самой молекулы, мешает кристаллическое окружение. Кроме того, для перехода из метастабильного локального минимума молекула, которая стремится перестроить свою форму, должна вызвать существенные локальные деформации окружения, что связано с повышением энергии и приводит к появлению барьера ΔE . Этот предложенный ранее [6] механизм может быть пояснен представленной на рис. 3 схемой излучательных переходов для молекулы 2-BrBP в кристаллическом окружении. Следует учесть, что даже если свечение происходит из глобального возбужденного минимума, мгновенная форма молекулы не обязательно будет близка к той, которая соответствует (как функция значений двух торсионных углов) нижайшему минимуму в основном состоянии (ввиду отсутствия у молекулы 2-бромбензофенона элемента симметрии C_2 два энантиомерные минимума оказываются неодинаковыми). Это, воз-

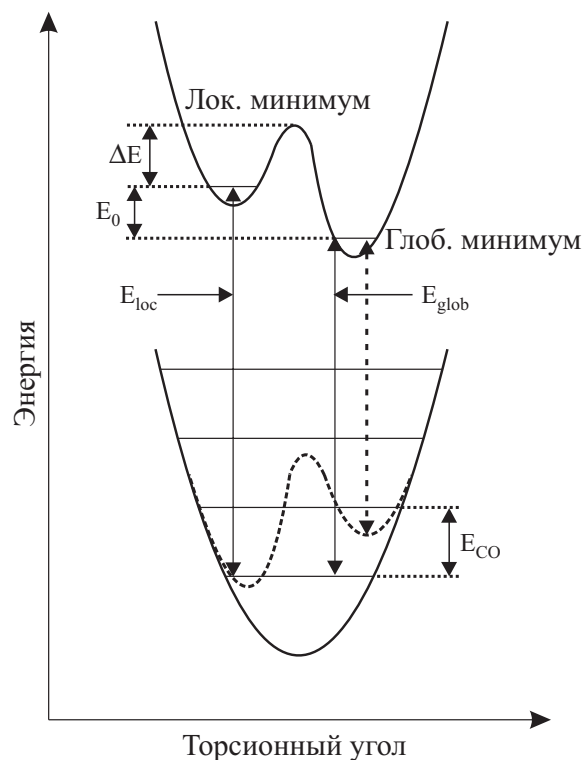


Рис. 3. Энергетическая схема молекулы 2-BrBP в кристалле в возбужденном триплетном и основном состояниях (обозначения см. в тексте).

можно, объясняет довольно большое расстояние по энергии между синей и красной 0–0 полосами в кристаллическом 2-бромбензофеноне. Наличие двух минимумов в основном состоянии молекулы показано на рис. 3 пунктиром.

3.1. Кристалл, 1,6 К

Снимались 16 время-разрешенных спектров флуоресценции с длительностью строба 5 мкс и периодом 100 мкс. На рис. 4 показаны семь из шестнадцати зарегистрированных спектров. На этом и последующих рисунках спектры нормированы на максимальное значение для данной серии, полученной при конкретной температуре и морфологии образца. На рис. 5 приведен пример разделения высокоэнергетического участка спектра люминесценции кристалла при 1,6 К за первые 5 мкс накопления сигнала. Поскольку некоторые из полос сильно асимметричны, разделение следует рассматривать как качественное, так как все полосы аппроксимировались симметричными гауссовскими кривыми. Характерные полосы обозначены следующим образом (см. также рис. 3). Полоса 1 — 0–0 полоса излучения с центром при значении энергии E_{loc} из метастабильного локального минимума возбужденной молекулы (синяя 0–0 полоса). Полоса 2 — фонное крыло полосы 1; для столь податливой молекулы, как 2-BrBP, наличие интенсивного фонного крыла вполне естественно. Полоса 3 соответствует свечению из глобального минимума возбужденного состояния в безвибронное основное состояние (переход с энергией E_{glob} , красная 0–0 полоса). Наконец, полоса 4 — это вибронный повтор полосы 1, отделенный от 0–0 полосы энергией $E_{CO} \approx 1680 \text{ см}^{-1}$ продольного колебания связи C=O. Интенсивность синей 0–0 полосы с учетом фонного

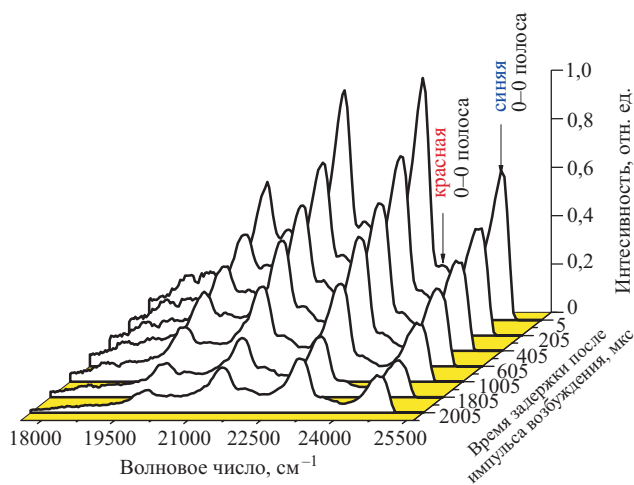


Рис. 4. Изменение спектров люминесценции кристалла 2-BrBP при 1,6 К с ростом времени задержки. Синяя 0–0 полоса заметно интенсивнее красной 0–0 полосы.

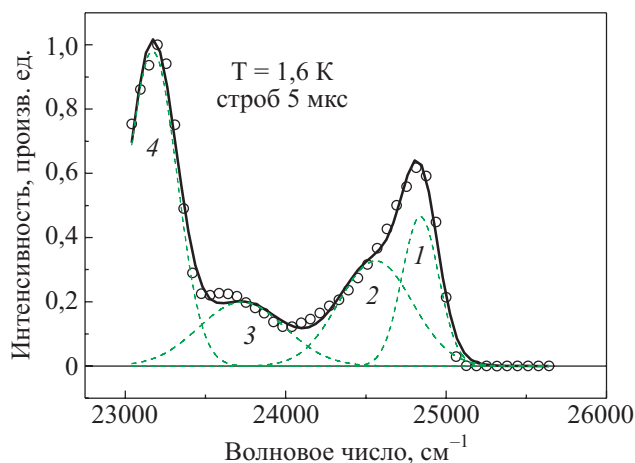


Рис. 5. Участок спектра флуоресценции кристалла 2-BrBP при 1,6 К за первые 5 мкс после возбуждения. 1 — синяя 0–0 полоса; 2 — фонное крыло синей 0–0 полосы; 3 — красная 0–0 полоса; 4 — синяя 0–1 полоса.

крыла примерно в 2 раза выше, чем у красной 0–0 полосы. Как видно на рис. 6, где представлена кинетика

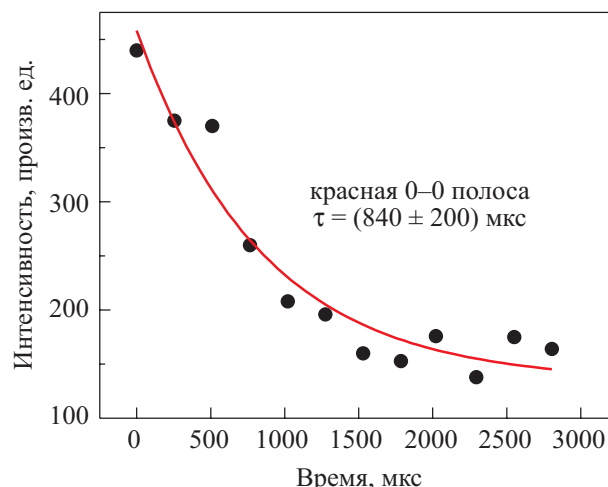
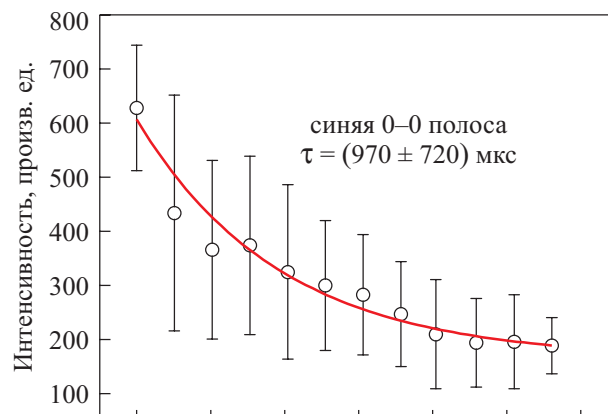


Рис. 6. Затухание интегральной интенсивности синей и красной 0–0 полос спектра флуоресценции кристалла 2-BrBP при 1,6 К.

затухания этих полос в одноэкспоненциальном приближении, у них близкие времена высвечивания. Кроме того, судя по всему, эти две полосы излучаются независимо в том смысле, что при низких температурах между конформационно различающимися возбужденными состояниями переходов нет. Относительно большая дисперсия времен высвечивания на рис. 6 может быть связана со следующим обстоятельством. Кинетика свечения триплетного экситона должна определяться тремя независимыми переходами со спиновых подуровней возбужденного состояния, каждый из которых характеризуется своим временем затухания. Ввиду невысокой точности определения интенсивности полос (см. верхний график на рис. 6) мы приняли, что эти три времени слабо различаются. Кроме того, следует также заметить, что в предложенном нами механизме спектр фосфоресценции при самых низких температурах не должен содержать полос из глобального минимума. Если, однако, учесть тот факт, что длина волны возбуждающего лазера, использовавшегося в этих экспериментах, была существенно меньше длины волны края поглощения, можно понять, что в процессе безызлучательной релаксации в возбужденном синглетном состоянии и после интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние возбужденная молекула обладает повышенной энергией, что может привести к прямому переходу в глобальный минимум, минуя минимум метастабильный. Для проверки этого соображения следует использовать лазер, энергия излучения которого соответствует энергии синглетного 0–0 перехода.

3.2. Кристалл, 52 К

На рис. 7 показано, как меняется спектр люминесценции со временем при температуре 52 К. Сразу вид-

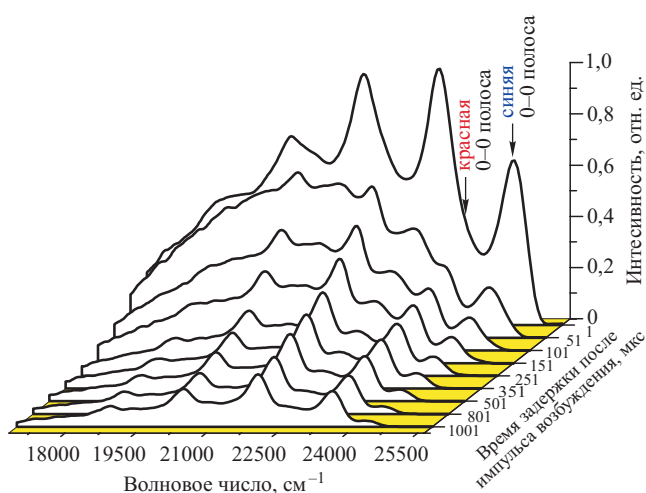


Рис. 7. Изменение спектра фосфоресценции кристалла 2-VgVP при 52 К с ростом времени задержки. Характерные особенности: присутствие существенного эксимерного излучения в области 18000–22000 см⁻¹, немонотонная временная зависимость красной 0–0 полосы.

но несколько качественных отличий по сравнению с низкими температурами (см. рис. 4). Во-первых, хорошо виден вклад от эксимера, который представляет собой континуум, простирающийся примерно от 18000 до 24000 см⁻¹. Мономерное свечение представлено, как и при низких температурах, двумя сериями СО-повторов из глобального и локального минимумов возбужденной молекулы. Однако излучение из глобального минимума немонотонно изменяется во времени, что хорошо видно по красной 0–0 компоненте. Все полосы из локального минимума затухают значительно быстрее соответствующих компонент излучения из глобального минимума, что ввиду сказанного выше частично обязано безызлучательным термоактивированным переходам из локального минимума в глобальный с последующим излучением в видимой области с большей длиной волны. Аккуратное разделение на отдельные компоненты спектров, представленных на рис. 7, весьма затруднительно и, кроме того, характер спектра меняется с нарастанием времени задержки, а эксимерное свечение, как будет показано ниже, должно состоять из двух перекрывающихся очень широких полос. Однако, даже применяя грубое приближение (представление эксимерного излучения в виде одиночного гауссовского максимума, включение фоновых крыльев в общую интенсивность полос, также представляемых в виде симметричных гауссовских максимумов), можно получить важную информацию.

Кинетика затухания эксимерного свечения представлена на рис. 8. Достаточно надежно устанавливается простая экспоненциальная зависимость с характерным временем $\tau_{ex} = (174 \pm 19)$ мкс.

Анализ мономерного излучения можно провести достаточно надежно не для всех полос. Поскольку интенсивность красной 0–0 полосы при $t = 0$ определяется плохо, мы полагаем ее равной значению, определенному при $T = 1,6$ К. Обоснование опирается на

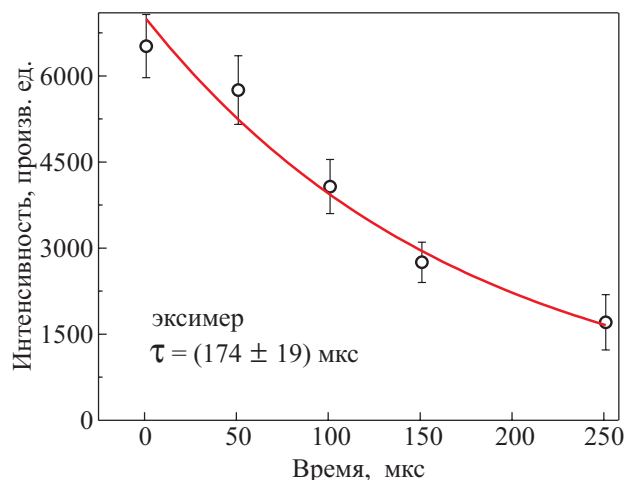


Рис. 8. Кинетика затухания эксимерного излучения в кристалле при $T = 52$ К.

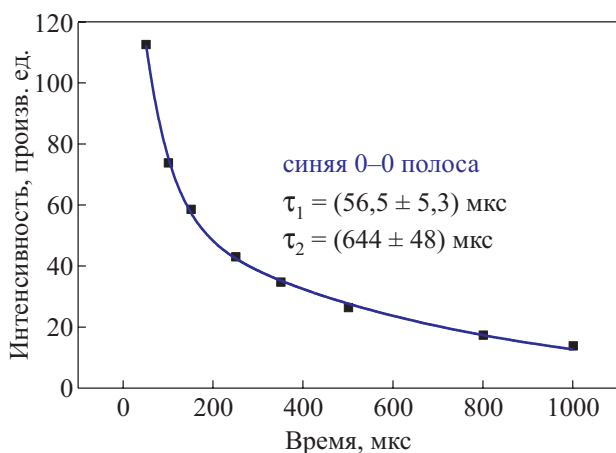


Рис. 9. Кинетика затухания синей 0–0 полосы в кристалле 2-бромбензофенона при $T = 52$ К.

предположения, во-первых, что вероятность заселения обоих минимумов возбужденного состояния в начальный момент времени не должна сильно зависеть от температуры, по крайней мере, до 52 К, а во-вторых, что времена высвечивания красной 0–0 полосы при 1,6 и 52 К не сильно отличаются.

На рис. 9 и 10 приведены временные зависимости интегральной интенсивности соответственно синей и красной безвибронных 0–0 полос. Затухание синей 0–0 полосы при 52 К хорошо описывается двумя экспонентами. Характерные времена затухания синей 0–0 полосы, приведенные на рис. 9, будут обсуждаться ниже при анализе кинетики затухания красной 0–0 полосы, интенсивность которой как функция времени представлена на рис. 10. Эта зависимость имеет ярко выраженный немонотонный характер, что свидетельствует [21] о совместной кинетике флуоресценции обеих мономерных серий и является веским подтверж-

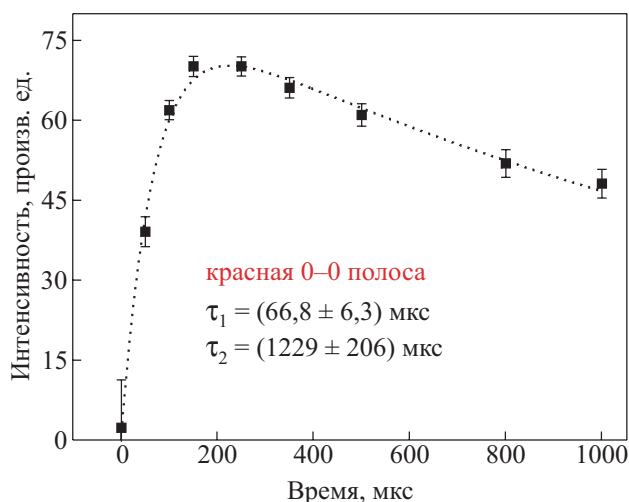


Рис. 10. Кинетика свечения красной 0–0 полосы в кристалле 2-бромбензофенона при $T = 52$ К. Время τ_1 характеризует переход из локального в глобальный возбужденный уровень; время τ_2 характеризует высвечивание из глобального возбужденного состояния в основное.

дением высказанной ранее гипотезы [6] о существовании в кристалле двух сильно различающихся конформаций молекул в возбужденном состоянии.

Рассмотрим подробнее совместную кинетику флуоресценции синей и красной 0–0 полос кристалла при 52 К. На рис. 6 видно, что, как и при низких температурах, в первый момент времени после интеркомбинационной конверсии локальный минимум более заселен, чем глобальный. Последующую кинетику можно описать системой следующих уравнений:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau_b} - \frac{N}{\tau_{cr}}; \quad \frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau_r} + \frac{N}{\tau_{cr}}. \quad (3)$$

Здесь N и n — заселенности метастабильного и глобального минимумов возбужденной молекулы; τ_b и τ_r — характерные времена высвечивания синей и красной 0–0 полос; τ_{cr} — характерное время безызлучательного перехода из локального минимума в глобальный с помощью термоактивационного преодоления барьера ΔE (см. рис. 3). Решение системы (3) имеет вид ($1/\tau \equiv 1/\tau_b + 1/\tau_{cr}$)

$$N = N_0 e^{-t/\tau}; \quad n = n_0 e^{-t/\tau_r} + \frac{N_0}{1 - \tau/\tau_r} \left[e^{-t/\tau_r} - e^{-t/\tau} \right], \quad (4)$$

где N_0 и n_0 — это заселенности соответственно локального и глобального минимумов в момент времени $t = 0$.

Сравнивая характерные времена затухания для синей и красной 0–0 полос, а также учитывая решение (4), приходим к заключению, что близкие величины 66,8 и 56,5 мкс должны соответствовать времени τ . Несмотря на невысокую точность оценки интегральных интенсивностей полос и независимость подгонки данных на рис. 9 и 10, точность определения τ оказалась достаточно высокой, чтобы получить среднее значение $\tau = (62,6 \pm 8,2)$ мкс. Значительно (в 20 раз) большее время, указанное на рис. 10, соответствует времени затухания свечения из глобального минимума $\tau_r = (1,23 \pm 0,21)$ мс. Используя значения параметров подгонки на рис. 9 и 10, можно восстановить значения остальных величин, фигурирующих в решении (4): $\tau_{cr} = (141 \pm 18)$ мкс; $\tau_b = (112 \pm 17)$ мкс; $N_0 = (140 \pm 9)$ отн. ед.; $n_0 = (0,3 \pm 3,5)$ отн. ед.

Из приведенного, в частности, следует, что в пределах погрешности оценки глобальный минимум сразу после интеркомбинационной конверсии практически не заселен. Следует также отметить, что механизм «длительного» свечения синей 0–0 полосы с характерным временем (644 ± 50) мкс не ясен. Природа этого свечения может быть связана с кристаллической и внутримолекулярной колебательной пере-

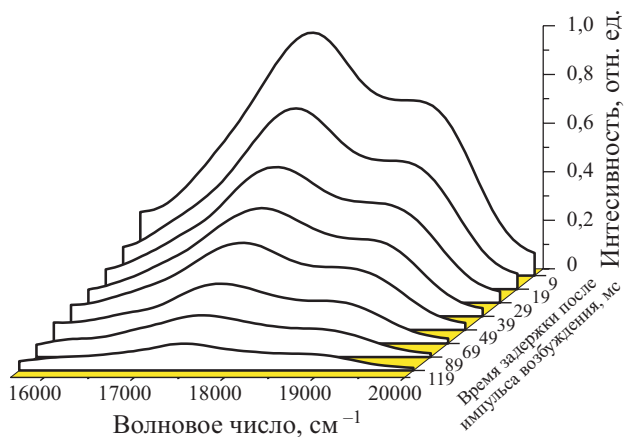


Рис. 11. Изменение спектра флуоресценции кристалла 2-бромбензофенон при комнатной температуре с ростом времени задержки регистрации. Мономерное излучение не наблюдается.

стройкой либо с кинетикой образования эксимера, которая также (по крайней мере, частично) определяется конформационной перестройкой двух молекул, вовлеченных в процесс формирования эксимера.

3.3. Кристалл, 293 К

При комнатной температуре характер спектра флуоресценции во времени сильно отличается от спектров при температурах 1,6 и 52 К. Практически все излучение сосредоточено в двух эксимерных полосах (см. рис. 11). Их интенсивность существенно ниже, чем при 52 К, однако длительность свечения на два-три порядка больше (см. рис. 12). Видно, что интенсивность этого свечения хорошо описывается

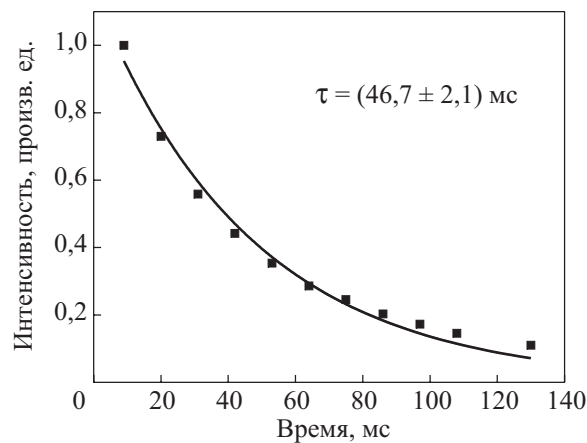


Рис. 12. Кинетика эксимерного свечения в кристалле 2-бромбензофенон при комнатной температуре. По вертикальной оси отложена интегральная по энергии интенсивность при заданном времени задержки.

единственной экспонентой с характерным временем $(46,7 \pm 2,1)$ мс. Поскольку характерные времена стробирования (строб 1 мс, скважность 10 мс) были с неизбежностью достаточно большими, мономерное свечение себя не проявило.

3.4. Стекло, 1,6 К

Как отмечено в работе [8], интегральный по времени спектр флуоресценции стеклообразного 2-BrBP при самых низких температурах существенно отличается от аналогичного спектра кристалла [6]. Во время-разрешенных спектрах эти различия проявляются более отчетливо (рис. 13). Во-первых, отметим сильное эксимерное свечение; во-вторых, из мономерных

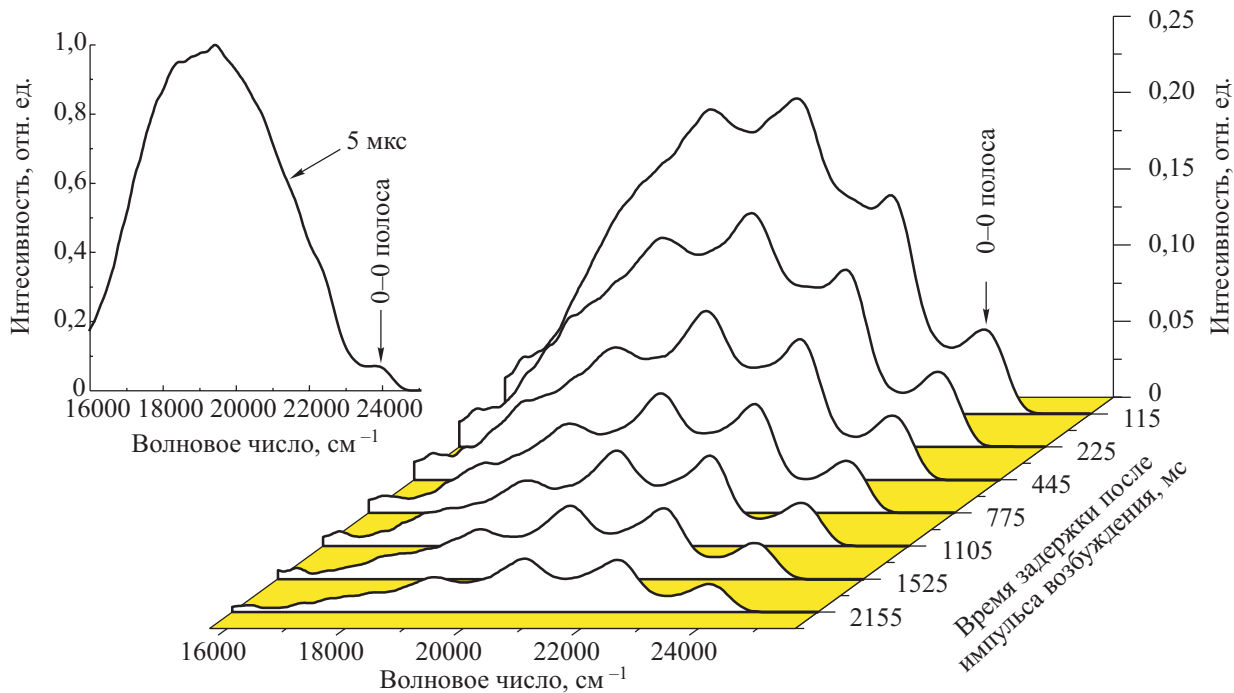


Рис. 13. Изменение спектра флуоресценции стеклообразного 2-бромбензофенона при 1,6 К с ростом времени задержки. Ввиду более чем пятикратного превышения интенсивностей спектр за первые 5 мкс показан на отдельной вставке.

серий в спектрах присутствует только одна, которая соответствует переходу из глобального минимума. Объяснение этих эффектов, высказанное нами ранее [8], состоит в том, что, в отличие от кристалла, хаотичность взаимного расположения молекул 2-BrBP обеспечивает, во-первых, практически свободную кардинальную трансформацию формы молекул в процессе внутренней и интеркомбинационной конверсии, а во-вторых, наличие пар молекул с достаточно малыми расстояниями между С=О группами гарантирует образование эксимера. В кристалле уменьшению этого расстояния способствует термоактивируемое усиление внутренних вращательных и колебательных движений, а также кристаллических фононных мод. Поэтому в кристалле эксимер «просыпается» только при температурах выше 50 К, а при комнатной его свечение становится преобладающим.

Характерной особенностью спектров флуоресценции стекла при 1,6 К является быстрое затухание эксимерного излучения по сравнению с мономерным (см. рис. 13). Для качественного описания совместной кинетики эксимерной и мономерной составляющих нами использованы следующие соображения. Из предыдущего следует, что полосы мономерного свечения имеют близкие значения характерного времени затухания. Поэтому, построив зависимость общей интегральной интенсивности от времени и используя существенное различие времен жизни эксимерной и мономерной компонент, можно получить достаточно надежную информацию об их кинетике в отдельности. Действительно, как следует из рис. 14, общая

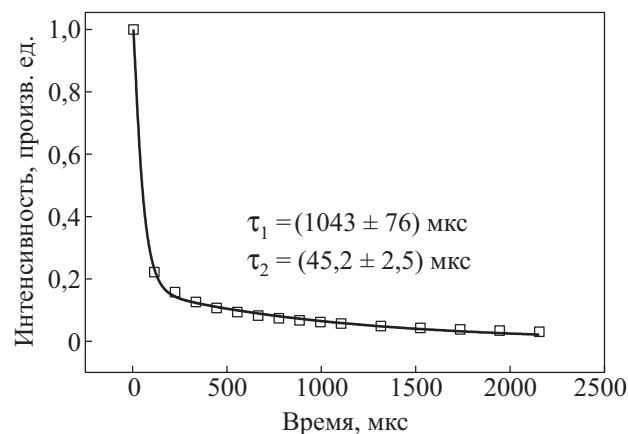


Рис. 14. Кинетика затухания интегральной интенсивности свечения в стеклообразном 2-бромбензофеноне при $T = 1,6 \text{ К}$.

интегральная интенсивность хорошо описывается двумя экспонентами с характерными временами $\tau_{\text{exc}} = (45,2 \pm 2,5) \text{ мкс}$ (для эксимерного свечения) и $\tau_{\text{mono}} = (1043 \pm 76) \text{ мкс}$ (для мономерного свечения). Такое большое различие во временах затухания эксимера и мономера свидетельствует об отсутствии переноса энергии.

3.5. Стекло, 95 К

Изменение флуоресценции во времени стеклообразного 2-BrBP при $T = 95 \text{ К}$ иллюстрируется на рис. 15. На фоне мощного эксимерного свечения надежно регистрируется и слабая мономерная компонента, а более конкретно, красная 0-0 полоса. И при этой температуре затухание эксимерного свечения

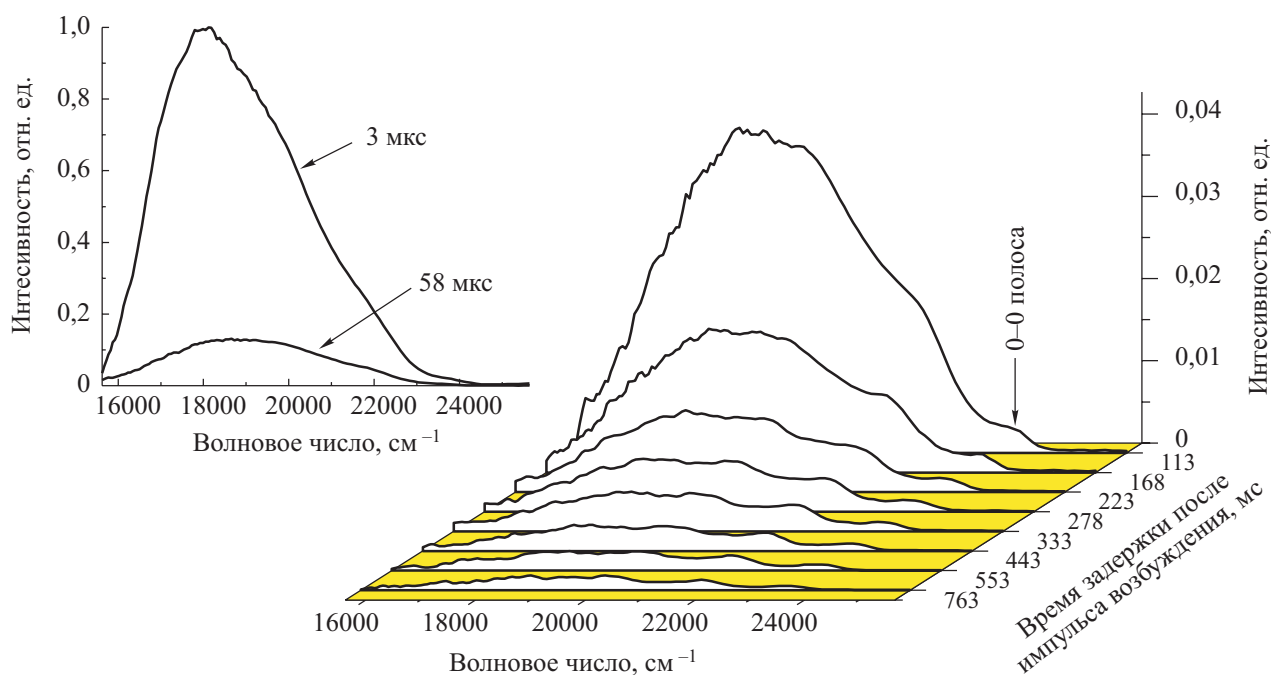


Рис. 15. Изменение спектра флуоресценции стеклообразного 2-бромбензофенона при 95 К с ростом времени задержки. Ввиду более чем 25-кратного превышения интенсивностей спектры за первые 3 и 58 мкс показаны на вставке.

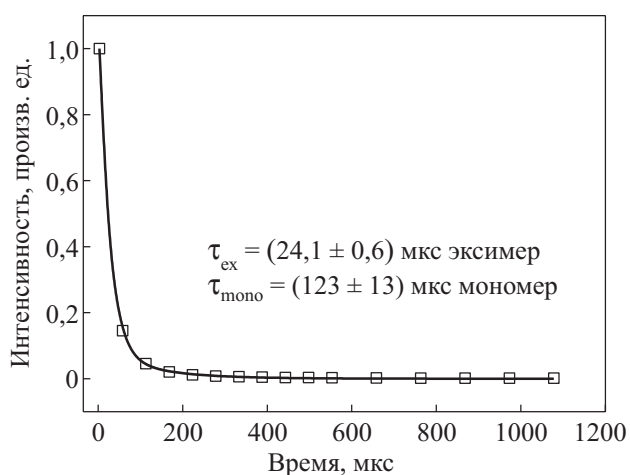


Рис. 16. Кинетика затухания интегральной интенсивности свечения в стеклообразном 2-бромбензофеноне при $T = 95$ К.

происходит значительно быстрее, чем мономерного. Анализ показывает, что характерные времена высвечивания (см. рис. 16) составляют $(24,1 \pm 0,6)$ мкс для эксимерной и (123 ± 13) мкс для мономерной компонент.

Как указывалось во введении, увеличивающееся со временем красное смещение положения центра 0–0 полосы в стекле является одним из косвенных свидетельств того, что туннельно-прыжковый транспорт триплетных экситонов происходит в случайной среде посредством тепловой активации надбарьерных переходов с узла на узел [1]. Как видно на рис. 17, положение центра 0–0 полосы не удовлетворяет теории Рихерта и Бэслера [4]: во-первых, красное смещение 0–0 полосы в стекле 2-бромбензофенона намного меньше, чем наблюдалось на стеклообразном незамещенном бензофеноне [2], а во-вторых, при временах,

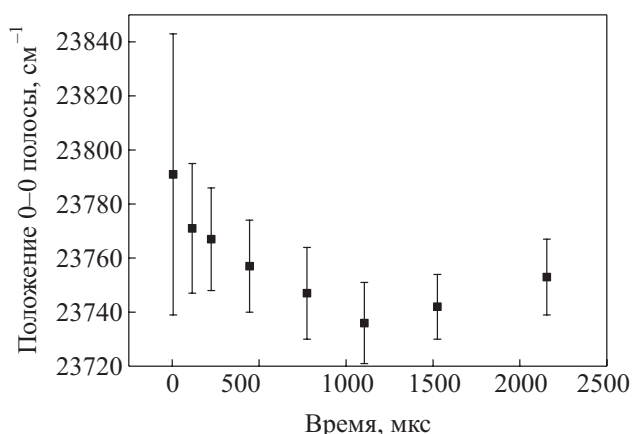


Рис. 17. Смещение центра 0–0 полосы фосфоресценции в стеклообразном 2-бромбензофеноне при 95 К. В незамещенном бензофеноне при 42 К (прямая [2]) центр такой полосы смещается от 23740 см^{-1} при задержке 1 мкс до 23390 см^{-1} при задержке 10^3 мкс.

превышающих 1 мс, тенденция смещения изменяется на противоположную. Таким образом, можно заключить, что транспорт триплетных экситонов в стекле 2-бромбензофенона отсутствует либо сильно подавлен.

4. Структура кристаллического 2-бромбензофенона и ее влияние на фосфоресценцию

Необходимость проведения структурных исследований при низких температурах определялась не только соображениями, изложенными во введении, но и тем, что с учетом очень резкого качественного изменения характера фосфоресценции мы не исключали возможности фазового перехода в районе 150 К. Было, однако, установлено, что при изменении температуры от 100 до 300 К кристалл имеет одну и ту же моноклинную структуру с пространственной группой $P2_1/a$ ($Z = 4$), что исключает наличие фазового перехода при этих температурах. Детальные данные для указанных структур можно получить в Кембриджском центре структурных данных (номера хранения CCDC 716814 и CCDC 716815).

В табл. 1 приведены параметры, характеризующие кристаллическую структуру, а в табл. 2 даны конформационные характеристики, которые помогают понять изменения в спектрах фосфоресценции кристалла с температурой. Анализируя данные табл. 1, находим, что тепловое расширение характеризуется заметной, но типичной для органики анизотропией: средние коэффициенты теплового расширения в интервале 200–300 К составляют (индексы соответствуют кристаллографическим направлениям) $\alpha_a = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$; $\alpha_b = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$; $\alpha_c = 1,01 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$. Объемный коэффициент теплового расширения в этом температурном интервале составляет $1,97 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$. Заметное уменьшение всех расстояний при понижении температуры должно оказывать влияние на такие характеристики, как времена высвечивания, вероятность образования бимолекулярного эксимера и др. Кроме того, изменения расстояния между молекулами и их взаимного расположения влияют и на распределение заряда в молекуле, что (наряду с контактным межмолекулярным взаимодействием) приводит к изменению конформации невозбужденной молекулы в кристалле. Изучая изменения конформационных геометрических параметров (табл. 2), замечаем, что часть из них зависит от температуры немонотонно, как, например, углы сопряжения кетонной группы с фенильными кольцами или торсионный угол замещенного кольца. В целом, асимметрия разворота колец при понижении температуры заметно уменьшается: торсионный угол замещенного кольца при 100 К уменьшается на 20% по сравнению с его величиной

при 300 К; торсионный угол незамещенного кольца, наоборот, возрастает в равной степени. По-видимому, наиболее ярко проявляются эффекты перераспределения заряда (как внутри молекулы, так и между соседями) в длинах связи углеродов с окислителями О и Вг. Заметное удлинение связи С=О при низких температурах может свидетельствовать об усилении так называемой слабой водородной связи кислорода с двумя атомами водорода соседних молекул (см. схему в работе [15]).

Таблица 1. Кристаллографические параметры 2-бромбензофенона при трех значениях температуры

Параметр	100 К	200 К	300 К
a , Å	7,7623(8)	7,796(2)	7,836(2)
b , Å	16,6237(18)	16,706(2)	16,833(4)
c , Å	8,4057(9)	8,4506(15)	8,490(2)
β , град	98,414(9)	97,668(19)	96,72(2)
V , Å ³	1073,0(2)	1090,8(4)	1112,3(5)

Таблица 2. Конформационные параметры молекулы 2-бромбензофенона в кристалле при трех температурах. Обозначения атомов см. на рис. 1

Параметр	100 К	200 К	300 К [15]
Длина связи C1-O1, Å	1,2158(14)	1,208(2)	1,197(4)
Длина связи Вг1-C2a, Å	1,9014(13)	1,899(2)	1,893(4)
Угол O1-C1-C1a, град	118,86(11)	118,70(17)	120,5(3)
Угол O1-C1-C1b, град	121,38(11)	121,93(17)	121,6(3)
Торсионный угол O1-C1-C1a-C2a замещенного бензольного кольца, град	-65,53(14)	-63,1(3)	-73,6(5)
Торсионный угол O1-C1-C1b-C2b незамещенного бензольного кольца, град	22,12(12)	21,90(19)	18,7(4)
Расстояние между центрами ближайших С=О связей, Å	3,372	3,445	3,442

5. Выводы

1. Измерены время-разрешенные спектры фотолуминесценции 2-бромбензофенона в кристаллическом и стеклообразном состояниях при температурах, когда наблюдаются характерные особенности интеграль-

ных спектров, а именно, при $T = 1,6; 52$ и 300 К для кристалла и $T = 1,6$ и 95 К для стекла. Изучена кинетика затухания отдельных компонент свечения, в частности эксимера и двух серий полос мономерного излучения. Получены соответствующие значения характерных времен кинетики затухания.

2. Показано, что спектры мономерного свечения фосфоресценции кристалла при 52 К являются немонотонными функциями времени. Проведен анализ совместного высвечивания двух серий мономерных полос, который основывается на представлении о существовании в кристалле двух сильно различающихся конформаций молекул в возбужденном состоянии. Экспериментальные данные хорошо описываются предложенной системой уравнений. В результате, во-первых, подтверждено существование двух возбужденных конформаций и, во-вторых, определено характерное время термоактивированного перехода возбужденной молекулы из метастабильного в глобальное состояние.

3. Методом монокристаллической рентгенографии определена кристаллическая и молекулярная структуры 2-бромбензофенона при 100 и 200 К. Показано, что пространственная группа одна и та же ($P2_1/a$ ($Z = 4$)) для температур от 100 К до комнатной; тепловое расширение этого кристалла анизотропно с коэффициентами теплового расширения, характерными для кристаллов малой органики ($10^{-4} - 10^{-5} \text{ K}^{-1}$), но изменения конформационных параметров с температурой значительны по сравнению, например, с кристаллическим 4,4'-дихлорбензофеноном.

4. Показано, что фосфоресценция в кристалле при комнатной температуре происходит почти исключительно из бимолекулярного эксимера. Наличие мономерного свечения с очень коротким временем высвечивания (порядка 5 мкс) может свидетельствовать о том, что это время является характерным для образования эксимера при 295 К.

5. Анализ время-разрешенных спектров фосфоресценции в стеклообразном 2-бромбензофеноне при 95 К показал, что положение 0-0 полосы единственной мономерной серии не демонстрирует существенного смещения с ростом времени задержки, как это предсказывает теория туннельного транспорта триплетных экситонов в дисперсных средах. Этот факт, наряду с отсутствием узких полос низкотемпературного свечения на ловушках в кристалле, является свидетельством в пользу отсутствия транспорта триплетных экситонов в 2-бромбензофеноне.

1. R. Richert and H. Bässler, *J. Chem. Phys.* **84**, 3567 (1985).
2. R. Richert and H. Bässler, *Chem. Phys. Lett.* **118**, 235 (1985).

3. M.D. Fayer, *Exciton Coherence*, in: *Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems* V.M. Agranovich and R.M. Hochstrasser (eds.), North-Holland, Amsterdam (1983), p.185.
4. H. Bässler, *Exciton and Charge Carrier Transport in Random Organic Solids*, in: *Disorder Effects in Relaxational Processes*, R. Richert and A. Blumen (eds.), Springer-Verlag (1994), p. 485.
5. В.І. Мельник, *Дисер. докт. фіз-мат. наук*, Інститут фізики НАНУ, Київ (2006).
6. A.A. Avdeenko, O.S. Pyshkin, V.V. Eremenko, M.A. Strzhemechny, L.M. Buravtseva, and R.V. Romashkin, *Fiz. Nizk. Temp.* **32**, 1355 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 1028 (2006)].
7. О.С. Пышкин, *ФНТ* **33**, 1411 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 1077 (2006)].
8. L.M. Buravtseva, O.S. Pyshkin, M.A. Strzhemechny, and A.A. Avdeenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **34**, 587 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 466 (2008)].
9. B. Movaghar, M. Grünewald, B. Pohlmann, D. Würtz, and W. Schirmacher, *J. Stat. Phys.* **30**, 745 (1960).
10. A. Miller and E. Abraham, *Phys. Rev.* **E120**, 745 (1960).
11. H. Bässler, *Phys. Stat. Solidi (b)* **175**, 15 (1993).
12. E.C. Lim, *Acc. Chem. Res.* **40**, 1038 (1987).
13. M.A. Strzhemechny, V.N. Baumer, A.A. Avdeenko, O.S. Pyshkin, R.V. Romashkin, and L.M. Buravtseva, *Acta Cryst.* **B63**, 296 (2007).
14. V.V. Mitkevich, V.G. Lirtsman, M.A. Strzhemechny, A.A. Avdeenko, and V.V. Eremenko, *Acta Cryst.* **B55**, 799 (1999).
15. V.N. Baumer, R.V. Romashkin, M.A. Strzhemechny, A.A. Avdeenko, O.S. Pyshkin, R.I. Zubatyuk, and L.M. Buravtseva, *Acta Crystallogr.* **E61**, o1170 (2005).
16. *CrysAlis*, Release 1.171.26, Oxford Diffraction, Oxford, UK (2005).
17. G.M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **46**, 467 (1990).
18. G.M. Sheldrick, *SHELX97*, Release 97-2, Univ. Göttingen (1997).
19. L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **32**, 837 (1999).
20. N.J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Herndon (1992).
21. О.С. Пышкин, *ФНТ* **35**, 325 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 247 (2009)].

Structure and low-temperature time-resolved phosphorescence spectra of crystalline and glassy ortho-bromobenzophenone

O.S. Pyshkin, L.M. Buravtseva, V.N. Baumer, R.V. Romashkin, M.A. Strzhemechny, and D.I. Zloba

The time-resolved photoluminescence spectra were measured on a microsecond scale over a wide temperature range in crystalline (at 1.6, 52, and 300 K) and glassy (at 1.6 and 95 K) 2-bromobenzophenone. For each of the five physical situation the characteristic decay times of the spectral features have been determined, namely, of the monomeric emission from the metastable (blue 0–0 band) and global (red 0–0 band) excited states of molecules in the crystal as well as of the bimolecular excimer emission. The time dependence of the intensity of the (blue) 0–0 band in the crystal at 52 K is found to be nonmonotone, which is another proof of the existence of two excited states in the crystal and which suggests that the emissionless transitions from the metastable to global excited state is activated thermally. The relevant kinetics is well described by a set of equations for coordinated emission from those two states. To understand better the photoluminescence anomalies, we employed the single-crystal x-ray diffractometry to determine the crystal and molecular structure of 2-bromobenzophenone at 100 and 200 K. Within the temperature range studied the crystal structure remains monoclinic with space group $P2_1/a$ ($Z=4$). The linear thermal expansivity is anisotropic and typical (10^{-5} – 10^{-4} K $^{-1}$) of organic molecular crystals. The parameters of the molecular conformation change appreciably with temperature; the most interesting is the shrinking of the C–Br and C=O bonds with increasing temperature, which might be indicative of a weakening of the weak hydrogen bonding between the peripheral oxidizer atoms and acceptors of neighboring molecules.

PACS: 33.50.Dq Fluorescence and phosphorescence spectra,
78.55.Qr Amorphous materials; glasses and other disordered solids.

Keywords: 2-BrBP glass, photoluminescence, excimer, triplet exciton.