

*Письма редактору*

## Низкотемпературная эксимерная фосфоресценция стеклообразного ортобромбензофенона

О.С. Пышкин

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

Статья поступила в редакцию 9 августа 2007 г.

Исследованы интегральные и время-разрешенные спектры фосфоресценции стеклообразного ортобромбензофенона при температуре 4,2 К. Обнаружено эксимерное свечение, которое полностью отсутствует в кристалле. Наблюдается быстрое затухание эксимерного свечения по сравнению с мономерным. Высказано предположение, что в процессе приготовления стеклообразного образца происходит образование преддимерных пар, которые являются причиной эксимерного свечения стекла.

Досліджено інтегральні й час-розділені спектри фосфоресценції склоподібного ортобромбензофенону при температурі 4,2 К. Виявлено эксимерне світіння, що повністю відсутнє у кристалі. Спостерігається швидке загасання эксимерного світіння в порівнянні з мономерним. Зроблено припущення, що в процесі готування склоподібного зразка відбувається утворення переддимерних пар, які є причиною эксимерного світіння скла.

PACS: 78.55.Kz Твердые органические материалы.

Ключевые слова: ортобромбензофенон, эксимер, фосфоресценция.

Эксимерное свечение в чистых органических молекулярных кристаллах, в отличие от их жидких растворов, довольно редкое явление из-за сильного ограничения подвижности молекул. Образование бимолекулярных эксимерных комплексов сильно зависит от геометрического расположения молекул в кристаллической решетке [1,2]. Синглетное эксимерное свечение при нормальных условиях наблюдалось в кристаллах пирена и  $\alpha$ -модификации пирелена. Для образования эксимера двум молекулам необходимо преодолеть энергетический барьер, что предполагает относительную свободу колебательного движения молекул, поэтому наличие и интенсивность свечения эксимера зависит от температуры.

Фактически среди кристаллов производных бензофенона только кристаллический ортобромбензофенон (2BrBP) обнаруживает надежно идентифицируемый сильный бимолекулярный триплетный эксимер [3]. В других случаях триплетное эксимерное свечение наблюдалось лишь в растворах некоторых производных бензофенона. Присутствие триплетного эксимерного

свечения в кристаллическом 2BrBP, которое появляется при сравнительно невысоких температурах (ниже 100 К), говорит о том, что в 2BrBP упомянутый энергетический барьер низок. Кроме того, образование эксимера сильно облегчено уникальным свойством самой молекулы 2BrBP (большая конформационная подвижность) и структурой кристалла (близкое параллельное расположение карбонильных групп) [3,4]. Не последнюю роль в образовании эксимерного состояния в кристалле, по-видимому, играет необычная конформация молекулы 2BrBP. Представлялось интересным исследовать 2BrBP в стеклообразном состоянии с учетом того факта, что в стекле отсутствуют (в отличие от кристалла) жесткие ограничения на взаимное расположение и на возможные вариации в конформации молекул, что может способствовать образованию эксимера. Следует отметить, что в литературе нет никаких данных об эксимерном свечении стеклообразного состояния органических молекул.

Кристаллы ортобромбензофенона, предварительно очищенного многократной перекристаллизацией, вы-

ращивали из раствора в этаноле размером порядка  $1 \times 5 \times 8$  мм. Для измерений использовали кристаллы, обладающие наилучшими оптическими качествами. Они имели хорошую огранку и прозрачность и не имели окраски. Для получения стеклообразного ортобромбензофенона цилиндрические кварцевые кюветы диаметром 6 мм загружали кристаллами и помещали в криостат на держатель, который имел нагреватель. Здесь происходило плавление кристаллов (температура плавления 2BrBP  $42^\circ\text{C}$ ) с последующим быстрым охлаждением парами гелия или азота. Длительность процесса стеклования не превышала 5 мин.

Измерения спектров фосфоресценции стеклообразных образцов 2BrBP проведены на автоматизированной спектральной установке, детально описанной ранее [4]. Для измерения время-разрешенных спектров фосфоресценции использован набор быстрых счетчиков (максимальная рабочая частота 15 МГц), счетные входы которых стробировались серией прямоугольных импульсов. Длительность импульсов и период их в серии можно было изменять в широких пределах. Временное положение возбуждающего импульса азотного лазера относительно импульса, стробирующего вход первого счетчика, изменялось при помощи блока задержки. Это положение визуально контролировалось с помощью скоростного осциллографа С1-75. Точность установки импульсов составляла  $\pm 10$  нс. Все приведенные ниже спектры нормированы на максимальное значение интенсивности.

### Результаты и обсуждение

Спектры фосфоресценции стеклообразного 2BrBP исследованы во всей температурной области существования стекла (приблизительно до 230 К). Детальное изложение всех результатов будет представлено в последующей статье [5]. Для целей настоящего краткого сообщения использованы результаты, относящиеся в основном к самым низким температурам.

На рис. 1 представлены спектры фосфоресценции стеклообразного 2BrBP при различных температурах (111, 90 и 4,2 К) и кристалла при 4,2 К. Спектр стеклообразного 2BrBP при понижении температуры сильно меняется: от сплошной неструктурированной полосы при 111 К до полосы со структурой, характерной для мономерного свечения, при 4,2 К. Мономерное свечение стеклообразного 2BrBP (спектр 3), так же как и кристалла (спектр 4), состоит из серии колебательных полос карбонильной группы с частотой  $\approx 1680 \text{ см}^{-1}$ . Температурная зависимость поведения спектра кристалла подробно исследована в работе [4]. Было показано, что в кристалле при температуре 77 К и выше в спектре фосфоресценции наблюдается широкая полоса с максимумом при  $17400 \text{ см}^{-1}$ , связанная с эксимерным свечением. Аналогичная широкая полоса наблю-

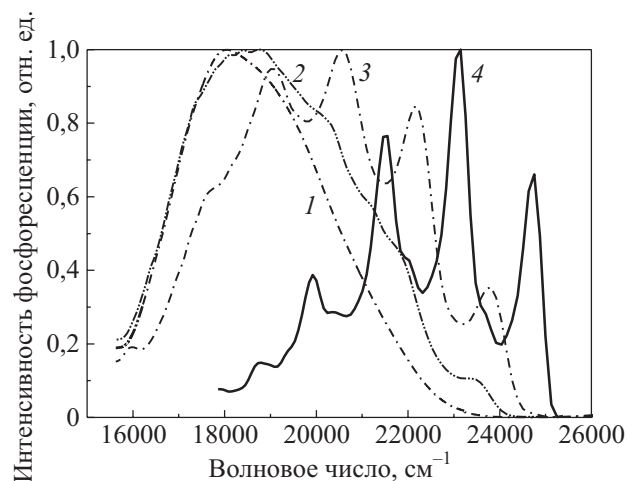


Рис. 1. Спектры фосфоресценции стеклообразного ортобромбензофенона при температурах  $T$ , К: 111 (1), 90 (2), 4,2 (3) и кристалла при 4,2 К (4).

дается и в стеклообразном ортобромбензофеноне при 111 К. Однако обращает на себя внимание тот факт, что даже при температуре 4,2 К интенсивность спектра стеклообразного 2BrBP в длинноволновой области сильно увеличена по сравнению с интенсивностью спектра фосфоресценции кристалла. Сложный вид спектра стеклообразного 2BrBP при 4,2 К дает основание полагать, что он состоит из мономерного и эксимерного свечений. Для подтверждения этого предположения были исследованы спектры кристалла и стеклообразного 2BrBP с временным разрешением при температуре 4,2 К.

Форма спектра фосфоресценции кристалла 2BrBP (рис. 2, спектры 2, 4) не изменяется со временем задержки и имеет мономерный характер. Наблюдается незначительное перераспределение интенсивности колебательных полос и полностью отсутствует эксимерное свечение. Фосфоресценция кристалла затухает довольно медленно, ее интегральная интенсивность за время задержки 600 мкс уменьшается в два раза.

Наиболее разительным представляется спектр фосфоресценции стекла при нулевой задержке относительно возбуждающего импульса (рис. 2, спектр 1). Этот спектр имеет вид широкой полосы, которую можно уверенно приписать эксимерному свечению. Во-первых, ее спектральное положение полностью соответствует (ср. с кривой 1 или 2 на рис.1) эксимерному свечению и, во-вторых, в этой полосе явно просматриваются два максимума (примерно на  $17450$  и  $18450 \text{ см}^{-1}$ ), которые четко видны на спектрах эксимерного излучения в кристалле [4]. При достаточно больших задержках (600 мкс на рис. 2, кривая 3) спектр фосфоресценции сильно меняется, становясь преимущественно мономерным, сохраняя, однако, заметную эксимерную компоненту.

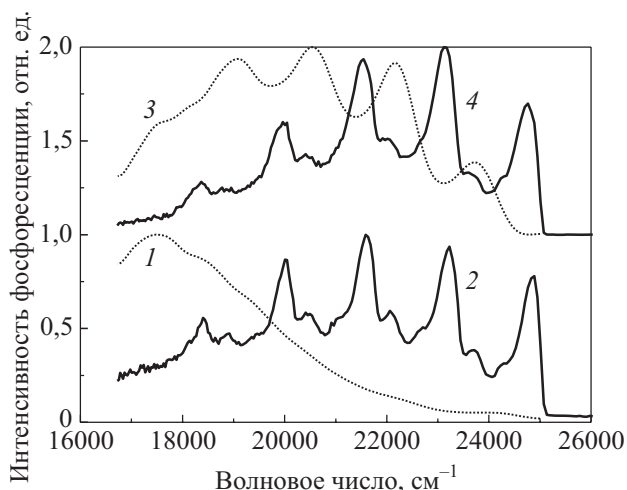


Рис. 2. Время-разрешенные спектры фосфоресценции кристалла (2, 4) и стеклообразного (1, 3) ортобромбензофенона при  $T = 4,2$  К. Время записи спектров 5 мкс. Спектры 1 и 2 – без задержки относительно возбуждающего импульса, спектры 3 и 4 — с задержкой 600 мкс.

Эксимерное свечение довольно быстро затухает: интегральная интенсивность фосфоресценции за время задержки 600 мкс уменьшается в 25 раз. Наблюдение эксимерного свечения в стекле при столь низкой температуре и отсутствие его в кристалле свидетельствует об очень низком энергетическом барьере образования эксимера в стекле. Барьер может быть существенно понижен, если предположить, что уже в основном состоянии в стекле присутствуют молекулярные комплексы из двух соседствующих молекул (преддимерные пары). Образование преддимерных пар может происходить в расплаве при приготовлении стекла, а в результате быстрого охлаждения не происходит их диссоциации на отдельные молекулы. Авторы работы [6] также наблюдали низкотемпературное (6,3 К) эксимерное свечение на кристалле пирена, который уже при комнатной температуре состоит из взаимодействующих в основном состоянии пар

молекул. Проблема относительно быстрого затухания эксимерного свечения в стеклообразном 2BrBP требует дальнейшего изучения.

Автор благодарит М.А. Стржемечного и Л.М. Буравцеву за помощь в эксперименте и обсуждении результатов.

1. Н.Н. Барашков, Т.В. Сахно, Р.Н. Нурмухаметов, О.А. Хакель, *Успехи химии* **62**, 579 (1993).
2. М. Поуп, Ч. Свенберг, *Электронные процессы в органических кристаллах*, том 1, Мир, Москва (1985).
3. М.А. Strzhemechny, А.А. Avdeenko, V.V. Eremenko, O.S. Pyshkin, and L.M. Buravtseva, *Chem. Phys. Lett.* **431**, 300 (2006).
4. А.А. Avdeenko, O.S. Pyshkin, V.V. Eremenko, М.А. Strzhemechny, L.M. Buravtseva, and R.V. Romashkin, *Fiz. Nizk. Temp.* **32**, 1028 (2006).
5. O.S. Pyshkin, L.M. Buravtseva, М.А. Strzhemechny, and А.А. Avdeenko (to be published).
6. K. Mizuno and A. Matsui, *J. Lumin.* **38**, 323 (1987).

#### Low-temperature excimer phosphorescence of vitreous ortho-bromobenzophenone

O.S. Pyshkin

Integrated and time-resolved phosphorescence spectra of vitreous ortho-bromobenzophenone have been measured at 4.2 K. An excimer emission has been observed, which is completely absent in the crystal. The excimer emission decays fast compared to the monomeric emission. We assume that during the preparation of glass samples protodimer pairs are formed in the melt, which is the reason of the excimer emission in the glass.

PACS: 78.55.Kz Solid organic materials.

Keywords: ortho-bromobenzophenone, excimer, phosphorescence.