

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР
им. Б.И. ВЕРКИНА

На правах рукописи

Злоба Денис Иванович

УДК 535.373, 547.631.6

**Структурные и оптические свойства кристаллов
моно-бромзамещенных бензофенонов**

01.04.07 – физика твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук
чл.-корр. НАН Украины,
профессор
Стржемечный М.А.

Харьков – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	11
1.1 Электронная структура и возбужденные состояния органических молекул.....	11
1.2 Бензофенон: фундаментальные свойства и практическое применение.....	17
1.3 Структура и некоторые оптические свойства орто-бромбензофенона.....	23
1.4 Данные о кристаллической структуре пара-бромбензофенона...	33
1.5 Триpletные экситоны в молекулярных кристаллах.....	36
1.6 Выводы к главе 1.....	42
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	44
2.1 Очистка исходных материалов и выращивания кристаллов моно-бромзамещенных производных бензофенона.....	44
2.2 Методика измерения интегральных спектров фосфоресценции	46
2.3 Методика измерения время-разрешенных спектров фосфоресценции.....	49
2.4 Методика измерения спектров поглощения.....	51
2.5 Выводы к главе 2.....	53
ГЛАВА 3. ПАРА-БРОМБЕНЗОФЕНОН (4-БРОМБЕНЗОФЕНОН).....	55
3.1 Интегральные спектры фосфоресценции полиморфов 4-бромбензофенона.....	55
3.2 Время-разрешенные спектры полиморфов 4-бромбензофенона и кинетика их затухания.....	61
3.3 Зонная структура и транспорт триpletных экситонов в полиморфах 4-бромбензофенона.....	65

3.4	Новый механизм высокотемпературного теплопереноса в молекулярных кристаллах.....	74
3.5	Выводы к главе 3.....	78
ГЛАВА 4.	ОРТО-БРОМБЕНЗОФЕНОН (2-БРОМБЕНЗОФЕНОН).....	80
4.1	Квантово-химические расчеты изолированной молекулы 2-бромбензофенона.....	80
4.2	Время-разрешенные спектры фосфоресценции в наносекундном диапазоне и спектры возбуждения кристалла 2-бромбензофенона.....	86
4.3	Сценарий поведения спектров фосфоресценции кристалла 2-бромбензофенона согласно данным DFT расчетов.....	93
4.4	Выводы к главе 4.....	95
ГЛАВА 5.	МЕТА-БРОМБЕНЗОФЕНОН (3-БРОМБЕНЗОФЕНОН).....	97
5.1	Морфология и кристаллическая структура 3-бромбензофенона	97
5.2	Температурная зависимость интегральных спектров фосфоресценции кристалла 3-бромбензофенона.....	101
5.3	Выводы к главе 5.....	105
ВЫВОДЫ.....		106
БЛАГОДАРНОСТИ.....		107
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....		108

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

$S_0 \dots S_i$ – синглетные состояния

$T_1 \dots T_i$ – триплетные состояния

АО – атомная орбиталь

МО – молекулярная орбиталь

ВР – бензофенон

2-BrВР – орто-бромбензофенон

3-BrВР – мета-бромбензофенон

4-BrВР – пара-бромбензофенон

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Органические твердые тела (кристаллы и нерегулярные структуры) составляют предмет исследований, конечной целью которых являются, во-первых, полное понимание природы явлений, наблюдаемых в этих конденсированных системах, во-вторых, разработка практически важных приложений во всех отраслях человеческой деятельности (оптические устройства, медицина, технологические задачи и пр.). Среди органических соединений так называемой “малой органики” бензофенон и его производные выделяются особо как с точки зрения фундаментальных свойств, так и практических приложений. Например, трудно переоценить значение бензофенона в фармакологии: в процессе производства большей части современных лекарственных препаратов [1] в качестве стартового соединения использует молекулу бензофенона. Существенное значение имеет бензофенон и для понимания фундаментальных физических явлений. Именно кристаллический бензофенон является тем молекулярным веществом, в котором впервые было открыто явление полиморфизма [2].

Молекула бензофенона имеет ряд отличительных особенностей, которые позволяют исследовать природу явлений, определяемых взаимозависимостью свойств молекулы и соответствующего твердого тела (кристалла или стекла). Важность такого свойства молекулы бензофенона, как ее “нежесткость”, позволяет изучать роль взаимодействия внутримолекулярных мод и кристаллических возбуждений (фононов, экситонов, эксимеров и т.п.). В частности, общепринятым приемом является сравнительный анализ всех свойств исходного бензофенона и его замещенных вариантов. Настоящая диссертация посвящена выявлению и интерпретации структурных, оптических и термодинамических свойств трех кристаллов моно-бромзамещенных бензофенонов.

Основной конструктивной идеей данной работы является подход “структура-свойство”, который последние года используется в исследованиях свойств твердых тел (как стеклообразных, так и кристаллических). Этот подход предполагает установление научно обоснованной связи между структурой и всеми свойствами исследуемого вещества в соответствующем агрегатном состоянии. При этом “структура” понимается в широком смысле, что включает и строение молекулы как в изолированном состоянии, так и в составе кристалла и/или стекла, а также структура вещества в его кристаллическом или аморфном (стеклообразном) состояниях. Особую роль в исследованиях в рамках подхода “структура-свойство” играют внешние параметры и, в частности, температура. Указанный подход не только позволяет обоснованно интерпретировать наблюдаемые явления, но и предсказывать новые свойства. Кроме того, этот подход будет способствовать развитию и усовершенствованию компьютерного моделирования микроскопических физических объектов (молекул, кластеров), что уменьшит расхождение в количественных данных между теорией и экспериментом.

Так как фотофизические эффекты возбужденных триплетных состояний имеют большое значение для понимания процессов в фотофизике (создание и модернизация различных электронных приборов на основе органических материалов) и фотохимии (процессы фотосинтеза в биологически активных средах), бензофенон (BP) является прекрасным модельным объектом для изучения роли процессов переноса энергии и реакционной способности этих состояний.

В данной работе объектом исследования выбраны молекулярные кристаллы моно-бромзамещенных изомеров бензофенона (орто-бромбензофенон – 2-BrBP, мета-бромбензофенон – 3-BrBP и пара-бромбензофенон – 4-BrBP). Главной целью было определить, как замещение одного атома водорода в молекуле более тяжелым атомом влияет на все свойства такого хорошо изученного объекта, как бензофенон. Для поиска взаимосвязи “структура-свойство” в этих объектах

предполагался сравнительный анализ люминесцентных характеристик с использованием, как структурных данных, так и данных квантово-химических расчетов, что определяет высокую актуальность данной диссертационной работы.

Связь работы с научными программами, планами, темами

Диссертационная работа выполнена в отделе (№ 10) структурных исследований твердых тел при низких температурах Физико-технического института низких температур имени Б.И. Веркина НАН Украины в соответствии с ведомственной темой: “Молекулярные твердые тела и наноструктуры при низких температурах” (номер государственной регистрации 0107U000941, сроки выполнения 2007–2011 гг.) и целевой темой “Структура и низкотемпературные физические свойства молекулярных кристаллов и углеродных наносистем” (номер государственной регистрации 0112U002634, сроки выполнения 2012-2016 гг.).

Цель и задачи исследования

Целью диссертационной работы являлось выявление и объяснение влияния положения атомарного замещения (т.е. атома водорода на более тяжелый атом брома) в ароматической молекуле бензофенона на спектрально-кинетические и структурно-конформационные свойства основного и возбужденных состояний, как изолированной молекулы, так и кристаллов моно-бромзамещенных бензофенонов. Для достижения целей, поставленных в диссертации, необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Определить соответствующие методики роста кристаллов всех трех моно-бромзамещенных изомеров бензофенона и приготовить кристаллические образцы исследуемых веществ.
2. Измерить интегральные спектры фосфоресценции исследуемых веществ в широком температурном диапазоне.
3. Измерить время-разрешенные спектры фосфоресценции исследуемых веществ в широком температурном диапазоне.

4. Используя результаты квантово-химических расчетов, а также экспериментальные данные относительно оптических, структурных и термодинамических характеристик в широком температурном интервале, сформулировать научно обоснованные выводы о природе обнаруженных аномалий и закономерностей как на микроскопическом, так и макроскопическом уровне.

Объектами исследования в работе является влияние на физические свойства места замещения более тяжелым атомом в моно-бромзамещенных изомерах бензофенона в кристаллическом состоянии.

Предметом исследования является установление взаимосвязи между структурно-конформационными и спектрально-кинетическими свойствами моно-бромзамещенных изомеров бензофенона в кристаллическом состоянии.

Методы исследования

Фотолюминесцентная спектроскопия в видимом диапазоне частот ($\sim 29400 - 15400 \text{ см}^{-1}$) и интервале температур 1,6 – 300 К.

Время-разрешенная спектроскопия в видимом диапазоне частот ($\sim 29400 - 15400 \text{ см}^{-1}$) и интервале температур 1,6 – 300 К.

Квантово-химические расчеты с помощью метода DFT (Density Functional Theory) для энергии и формы молекул моно-бромзамещенных изомеров бензофенона в изолированном состоянии.

Монокристаллическая и поликристаллическая рентгеновская дифрактометрия.

Научная новизна полученных результатов

1. С использованием комплекса спектроскопических данных и результатов квантово-химических расчетов восстановлен сценарий кардинального изменения спектров фосфоресценции 2-BrBP с температурой.
2. Обнаружено и объяснено качественное различие в подвижности триплетных экситонов в двух полиморфах 4-BrBP, вызванное различием в их кристаллической структуре.

3. Определена полная структура кристаллического 3-BrBP при комнатной температуре.
4. Объяснено аномальное поведение высокотемпературной теплопроводности кристалла 4-BrBP на основе предложенного нового нефононного механизма, обязанного переносу внутримолекулярного возбуждения связи C-Br.
5. Измерены интегральные спектры фосфоресценции кристаллов 3-BrBP в широкой области температур от 1,5 до 300 К и обнаружено их кардинальное изменение с температурой.

Все вышеупомянутые эффекты были обнаружены и/или обоснованно объяснены **впервые**.

Практическое значение полученных результатов

Результаты диссертации в первую очередь вносят существенный вклад в понимание фундаментальной связи между структурой и различными свойствами в органических кристаллах. Поскольку бензофенон является типичным представителем таких твердых тел, результаты диссертации по исследованию кристаллов трех моно-бромзамещенных бензофенонов могут быть использованы при разработках новых медикаментов и устройств на базе органических люминофоров.

Личный вклад соискателя

Диссертант принимал участие в разработке экспериментальной методики измерения спектров поглощения в широком интервале температур и большом диапазоне ($50000 - 12500 \text{ см}^{-1}$) частот. Диссертантом были очищены исходных веществ и выращены кристаллы 2-бромбензофенона, 3-бромбензофенона и двух полиморфов 4-бромбензофенона. Соискателю принадлежат результаты по исследованию интегральных [42, 63] и время-разрешенных [42, 15] спектров моно-бромзамещенных бензофенонов. На основе квантово-химических расчетов энергии молекулы объяснен механизм кардинального изменения спектров фосфоресценции кристаллов 2-BrBP с температурой [15]. Проведен

сравнительный анализ структуры экситонных зон двух полиморфов 4-BrBP [45] с использованием упрощенной теоретической модели на основе структурных данных. Предложен новый механизм аномального поведения теплопроводности 4-BrBP [57]. При его участии определена полная кристаллическая структура 3-BrBP [59]. Проведена обработка полученных экспериментальных данных и принято участие в их обсуждении. Все статьи и доклады написаны при активном участии диссертанта и докладывались на семинарах, конференциях и проблемных советах. Таким образом, личный вклад диссертанта является определяющим.

Апробация результатов диссертации

Изложенные в диссертации результаты исследований, были представлены на следующих конференциях:

1. 2-nd International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2011” (Харьков, Украина, 2011).
2. "XX International School-Seminar of Galyna Puchkovska" (Береговое, Крым, Украина, 2011).
3. "XXI International School-Seminar of Galyna Puchkovska" (Береговое, Крым, Украина, 2013).

Публикации

Материалы диссертации опубликованы в 6 статьях специальных научных журналов [15, 42, 45, 57, 59, 63] и в 3 тезисах конференций.

Структура диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитированных источников, который содержит 63 наименований. Общий объем диссертации 105 страниц, включая 54 рисунка (4 на отдельных страницах) и 2 таблицы.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Электронная структура и возбужденные состояния органических молекул

Рассмотрение молекулярных орбиталей поможет наиболее ясно представить электронную структуру молекул и изменение этой структуры при воздействии на нее электромагнитного излучения. Молекулярные орбитали (МО) строятся как линейные комбинации атомных орбиталей (АО) валентных оболочек. При этом предполагается, что внутренние электроны остаются на своих первоначальных атомных орбиталях. При взаимодействии двух одинаковых атомных орбиталей Φ_A и Φ_B образуют и две молекулярные орбитали:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \Phi_A + \Phi_B, \\ \psi_2 &= \Phi_A - \Phi_B.\end{aligned}\tag{1.1}$$

Одна из молекулярных орбиталей является связывающей, а другая разрыхляющей. Связывающая орбиталь $\psi_1 = \Phi_A + \Phi_B$ характеризуется положительным перекрыванием и сосредоточением электронной плотности между ядрами (т.е. более стабильная, чем образующие ее атомные орбитали). Разрыхляющая орбиталь $\psi_2 = \Phi_A - \Phi_B$ характеризуется отрицательным перекрыванием и малой электронной плотностью между ядрами (т.е. энергия молекулярной орбитали больше, чем энергии образующих ее атомных орбиталей). Взаимодействие атомных орбиталей с образованием молекулярных показано на рис. 1.1 [3]. МО образуются путем перекрытия s-, p- и гибридных АО. Примеры перекрытия атомных орбиталей, ведущие к образованию МО σ - и π -типа, представлены на рис. 1.2 [4]. Те орбитали, которые полностью симметричны относительно оси соединяющей ядра, обозначаются σ , если это связывающая орбиталь, и σ^* , если орбиталь является разрыхляющей.

Молекулярные орбитали, образованные смешиванием двух параллельных р-орбиталей, называются π и π^* (связывающая и разрыхляющая соответственно).

Если каждая из атомных орбиталей занята одним электроном или одна из атомных орбиталей занята двумя электронами, а вторая свободна, то оба электрона в молекулярной системе занимают низкоэнергетическую связывающую молекулярную орбиталь.

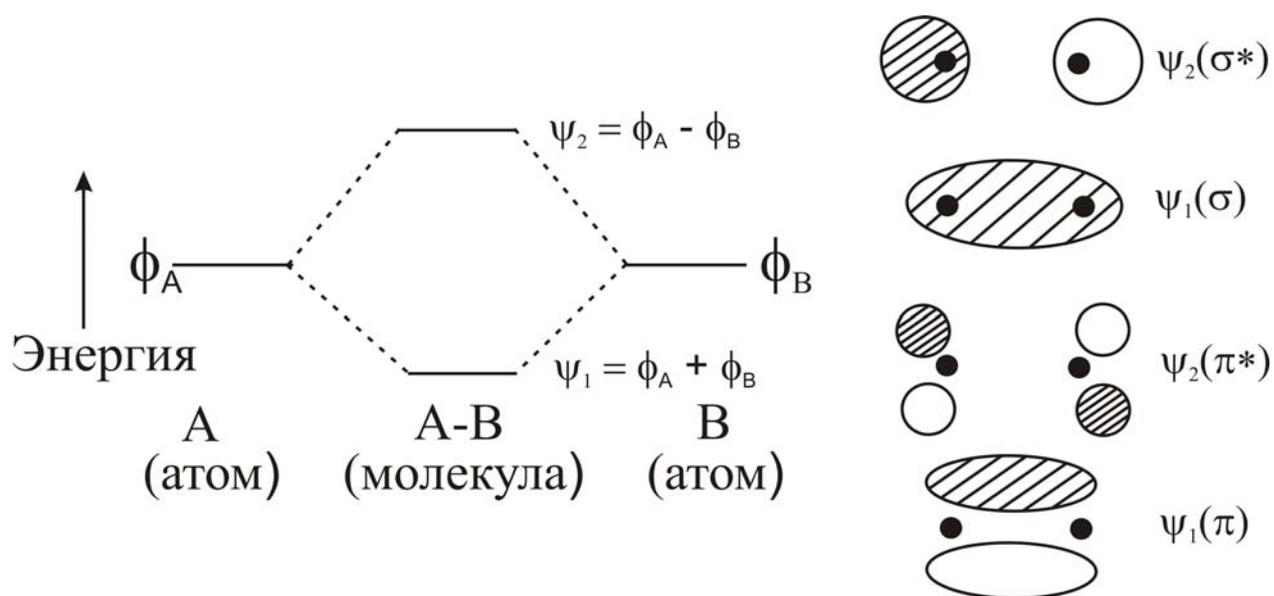


Рис. 1.1. Взаимодействие двух одинаковых атомных орбиталей и его результат. Штрихованные и не штрихованные области орбиталей демонстрируют отличие знаков волновых функций [3].

Молекулярные орбитали могут охватывать более двух атомных центров, что приводит к делокализации электронов. Каркас органических молекул из σ -МО охватывает все атомы. Для большинства целей в таком рассмотрении нет необходимости и представление о σ -каркасе можно получить, используя только двухцентровые МО. В таком приближении σ -каркас состоит из локализованных ковалентных двухэлектронных связей.

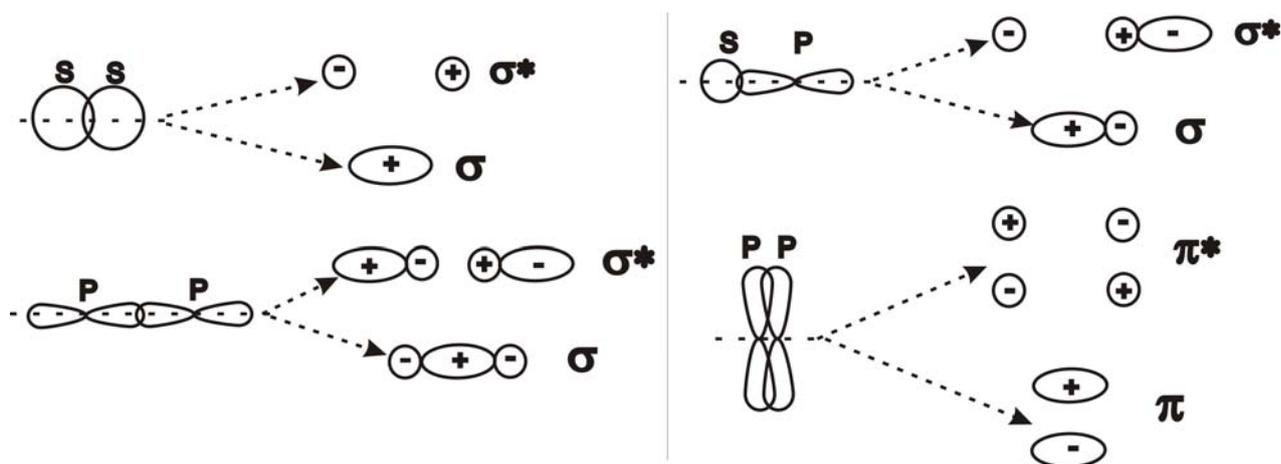


Рис. 1.2. Образование молекулярных орбиталей при перекрытии атомных орбиталей. Знаки + и – отражают разницу знака волновых функций [4].

В некоторых соединениях, особенно содержащих элементы V, VI или VII группы, имеются несвязывающие электроны валентной оболочки (обозначаются n), которые, не участвуют в образовании связи и могут считаться локализованными у ядер своих атомов (молекулярные группы, входящие в состав больших молекул, например C=O, C≡N и т.п.). Энергии таких электронов почти совпадают с энергией электронов, занимающих соответствующие АО изолированного атома.

Так как настоящая работа посвящена химическим соединениям, в состав молекулы которых входит карбонильный фрагмент C=O, следует провести рассмотрение простейшего соединения содержащего эту молекулярную группу. Таким соединением является формальдегид (H₂C=O). В основном состоянии молекулы формальдегида, кроме σ - и π -орбиталей, занятых электронами, имеется n-орбиталь (несвязывающая), сосредоточенная возле атома кислорода, на которой находится неподеленная пара электронов. Относительность расположения n-, π - и σ - на энергетической шкале отображено на рис. 1.3.

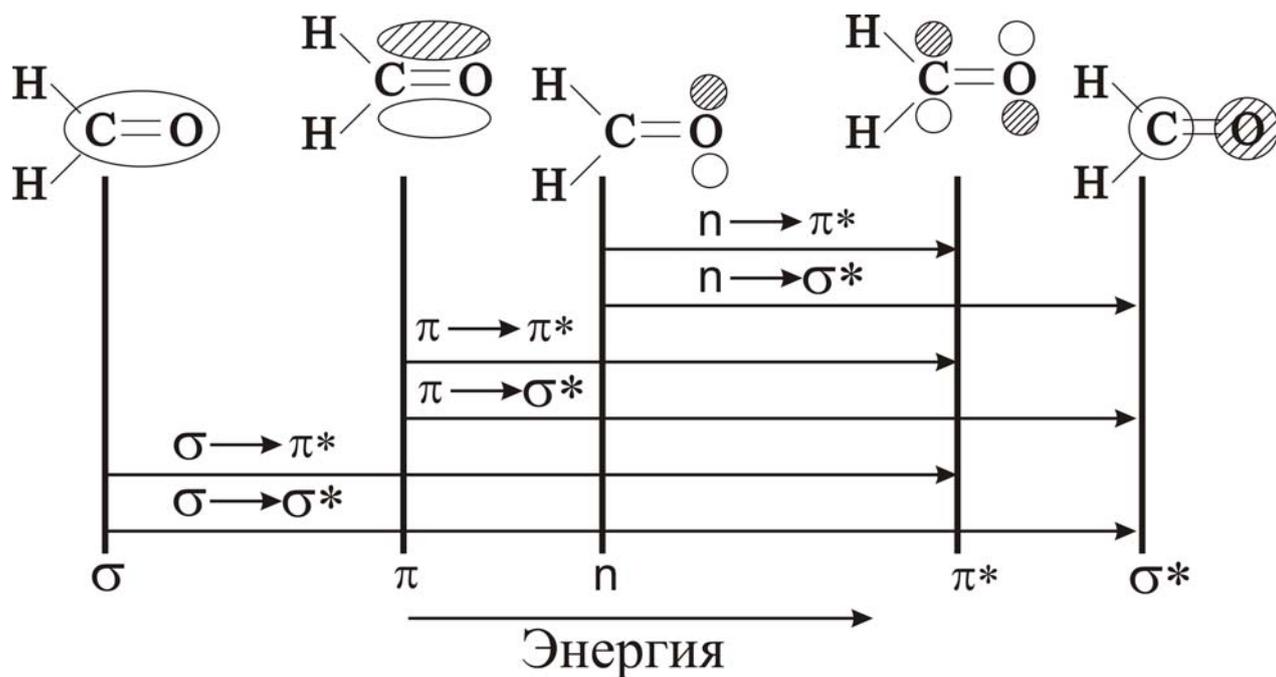


Рис. 1.3. Молекулярные орбитали формальдегида и соответствующие им приближенные уровни энергии [7]. Штрихованные и не штрихованные области орбиталей демонстрируют отличие знаков волновых функций.

Экспериментальные исследования формальдегида [5] показали наличие трех потенциалов ионизации: $10,8 \pm 0,1$, $11,8 \pm 0,2$ и $13,1 \pm 0,2$ эВ. Эти потенциалы ионизации характеризуют энергию удаления электронов с n -, π - и σ - орбиталей соответственно. Как видно из рис. 1.3, ниже (по энергии) незанятой МО орбиталью является π^* -орбиталь, а следующая за ней σ^* . Тогда для формальдегида потенциалы ионизации, приведенные выше, будут соответствовать переходам $n \rightarrow \pi^*$ ($n\pi^*$), $n \rightarrow \sigma^*$ ($n\sigma^*$) и $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\pi\pi^*$).

Физические процессы в органических молекулах, приводящие к переходам между различными электронными состояниями (поглощение и излучение электромагнитной энергии), могут быть описаны энергетической диаграммой, представленной на рис. 1.4. [3, 4, 6].

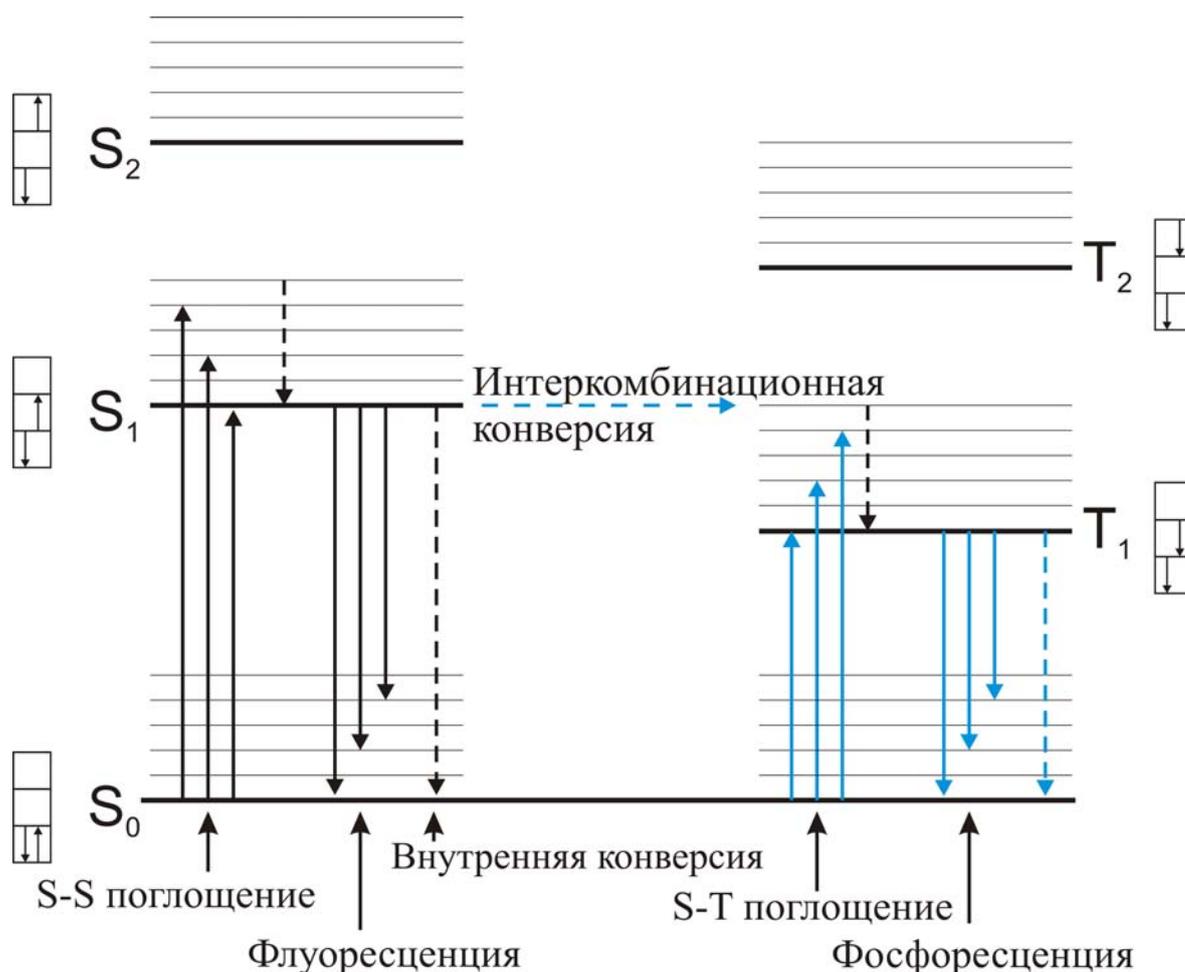


Рис. 1.4. Упрощенная диаграмма энергетических состояний (диаграмма Яблонского) для молекул органических соединений. Пунктирными стрелками показаны безызлучательные переходы.

Первоначально образованные при поглощении кванта электромагнитной энергии состояния почти всегда являются синглетными, поскольку практически все молекулы органических соединений имеют синглетное основное состояние S_0 (см. рис. 1.4) [3, 4, 6, 7] (т.е. состояния с полностью спаренными спинами электронов). Правила отбора при поглощении требуют строгого сохранения спина. Система возбужденных синглетных уровней, переходы на которые разрешены спиновыми правилами отбора, определяют электронные полосы поглощения ($S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_2$ и т.д.). В результате быстрой внутренней конверсии ($10^{-13} - 10^{-12}$ с) излучение происходит из нижнего возбужденного синглетного

состояния $S_1 \rightarrow S_0$ (за редким исключением, как, например, излучение азулена происходит при переходе $S_2 \rightarrow S_0$) и называется флуоресценция. Время жизни состояния S_1 составляет приблизительно $10^{-9} - 10^{-8}$ с. Вместе с синглетными в органических молекулах также присутствует система возбужденных триплетных уровней (T_1 , T_2 и т.д.), при переходе на которые возбужденный электрон изменяет свою ориентацию спина на противоположную. На рис. 1.4 для соответствующих состояний показана ориентация спинов стрелками в квадратах. Вследствие электростатического отталкивания энергия состояния с симметричной пространственной волновой функцией (синглетное состояние) всегда больше энергии состояния с антисимметричной пространственной волновой функцией (триплетное состояние) [7]. Поэтому, энергия триплетного уровня ниже энергии соответствующего синглетного уровня. Для орбиталей, занимающих существенно различные области пространства (например, в состояниях $(n\pi^*)$ карбонильных соединений), перекрытие орбиталей мало, и разница между энергиями синглетных и триплетных состояний (синглет-триплетное расщепление) также мала. Переходы между синглетными и триплетными уровнями, такие как интеркомбинационная конверсия и фосфоресценция (см. рис. 1.4) запрещены спиновыми правилами отбора. Однако, вследствие сильного спин-орбитального взаимодействия происходит смешивание синглетных и триплетных состояний и переход разрешается. Как правило, вероятность синглет-триплетных переходов очень мала, по сравнению с синглет-синглетными. Вероятность таких переходов усиливается в результате эффекта тяжелого атома (внутреннего или внешнего) [3]. Безызлучательный переход из возбужденного синглетного состояния в возбужденное триплетное происходит за времена $10^{-14} - 10^{-12}$ с и носит название интеркомбинационной конверсии. Излучательный переход из триплетного возбужденного состояния в основное называется фосфоресценция и имеет времена жизни от 10^{-5} с до 10 с.

1.2. Бензофенон: фундаментальные свойства и практическое применение

Бензофенон (дифенилкетон, дифенилметанон, ВР) – органическое соединение, входящее в класс ароматических кетонов. Это одно из молекулярных веществ, на изучении которых формировалась и физика молекулярных кристаллов, и физика достаточно больших молекул. Характерной особенностью строения молекулы бензофенона является (рис. 1.5) наличие двух фенильных колец, которые имеют достаточно большую свободу вращения относительно плоскости, которую составляют группа атомов O1-C1-C2-C8 (см. рис. 1.5).

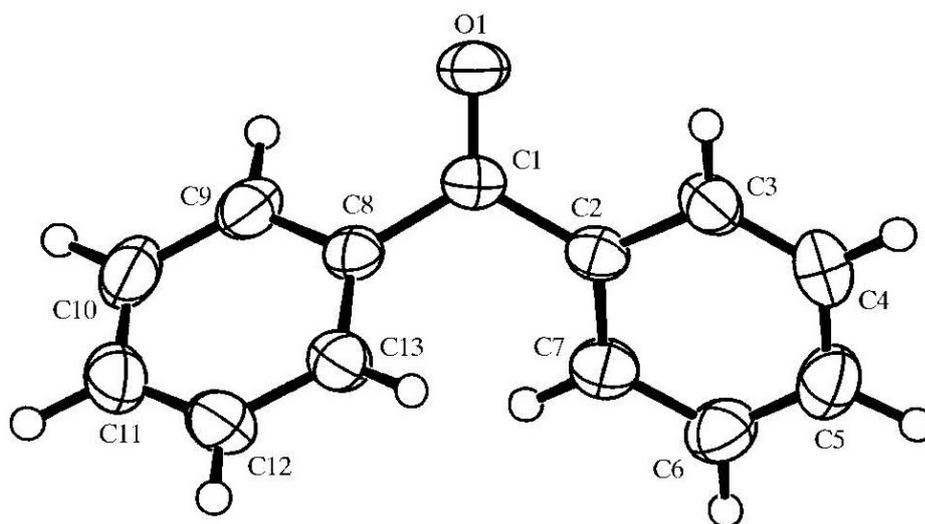


Рис. 1.5. Структура молекулы бензофенона

Эта специфика определяет многочисленные необычные свойства молекулы бензофенона в конденсированных состояниях. Не менее необычные свойства характерны и для замещенных бензофенонов. В настоящей диссертации рассматриваются свойства трех моно-бромзамещенных бензофенонов.

Бензофенон благодаря своей способности поглощать ультрафиолетовое излучение широко используется на практике в качестве: фотостабилизатора и фиксатора запаха в парфюмерии, защитного ингредиента для кожи в солнцезащитных кремах, примеси в красителях, пигментов и стекол для создания

ультрафиолетовых фильтров. Некоторые его производные используются как фотосенсибилизаторы биологических тканей (увеличение чувствительности к воздействию электромагнитного излучения). Кроме практического применения, ввиду относительно небольшого размера молекулы, бензофенон используется в качестве модельного объекта для изучения различных фотофизических и фотохимических характеристик возбужденных триплетных состояний с последующей адаптацией полученных результатов к большим биологическим объектам. Кроме того, бензофенон имеет несколько полиморфных модификаций, что способствует изучению влияния способов кристаллизации на физические и химические свойства этого соединения.

Изолированная молекула бензофенона не является плоской, но все же двугранные углы фенильных колец O1-C1-C2-C3 и O1-C1-C8-C9 равны, вследствие чего молекула имеет ось симметрии C_2 , проходящую через связь C=O.

Бензофенон был первым органическим соединением [3], в котором было зарегистрировано явление полиморфизма. Интересной особенностью полиморфизма бензофенона является тот факт, что стабильная фаза является энантиомерной, а метастабильная – рацемической [8]. Первый, хорошо известный, стабильный полиморф имеет орторомбическую α -форму (впервые структура определена Е.В. Вулем и Г.М. Лобановой в 1967 г. [9]). Второй, метастабильный, представляет собой моноклинную β -форму. Метастабильный полиморф образуется путем нагрева так называемой X-модификации (стеклообразного состояния), которое, в свою очередь, получается путем быстрого замораживания расплава. С повышением температуры β -форма необратимо переходит в α -форму. Экспериментальные данные по структуре монокристаллических полиморфов бензофенона показали, что двугранные углы фенильных колец в этих кристаллических состояниях, в отличие от изолированной молекулы, несколько отличаются. Если для α -формы эти углы O1-C1-C2-C3 и O1-C1-C8-C9 соответственно равны $26,4^\circ$ и $29,1^\circ$, то для β -формы они равны $27,0^\circ$ и $41,2^\circ$. Экспериментальные данные по структуре монокристаллов

бензофенона представлены в Таблице 1.1 [8]. Методы выращивания, способы и результаты определения кристаллических структур, а также историческая справка описаны в работе Н. Kutzke [8] и ссылках, к ней прилагающихся.

Таблица 1.1

Основные свойства полиморфов бензофенона

Фазы	Температура плавления, К	Пространственная группа	Число молекул в элем. ячейке	Плотность, г/см ³	Параметры элементарной ячейки, Å
Стабильная α-форма, орторомбическая	321	$P2_12_12_1$	4	1,216	$a = 10,28$ $b = 12,12$ $c = 7,99$
Метастабильная β-форма, моноклинная	297-299	$C2/c$	8	1,212	$a = 16,23$ $b = 8,16$ $c = 16,36$ $\beta = 112,94^\circ$

Как и большая часть органических соединений, бензофенон активно взаимодействует с электромагнитным излучением, причем диапазон такого взаимодействия находится в ближнем ультрафиолетовом и видимом интервале частот. В отличие от большинства ароматических соединений, излучение бензофенона является результатом запрещенного спиновыми правилами отбора $T_1 \rightarrow S_0$ перехода (фосфоресценция), который разрешается за счет сильного спин-орбитального взаимодействия. Согласно *правилам отбора Эль-Сайеда* для интеркомбинационных переходов [10]:

Разрешенные переходы: $^1(n, \pi^*) \leftarrow \sim \rightarrow ^3(\pi, \pi^*);$

$^3(n, \pi^*) \leftarrow \sim \rightarrow ^1(\pi, \pi^*).$

Запрещенные переходы: $^1(n, \pi^*) \leftarrow \sim \rightarrow ^3(n, \pi^*);$

$^1(\pi, \pi^*) \leftarrow \sim \rightarrow ^3(\pi, \pi^*).$

и полученным величинам энергий состояний S_1 , S_2 , T_1 и T_2 , составляющих диаграмму энергетических состояний (см. рис. 1.6) [11], видно, что скорость интеркомбинационного перехода приблизительно на четыре порядка превышает

скорости любых переходов из состояния S_1 в состояние S_0 . Поэтому флуоресценция (т.е. разрешенный спиновыми правилами отбора переход $S_1 \rightarrow S_0$), не наблюдается.

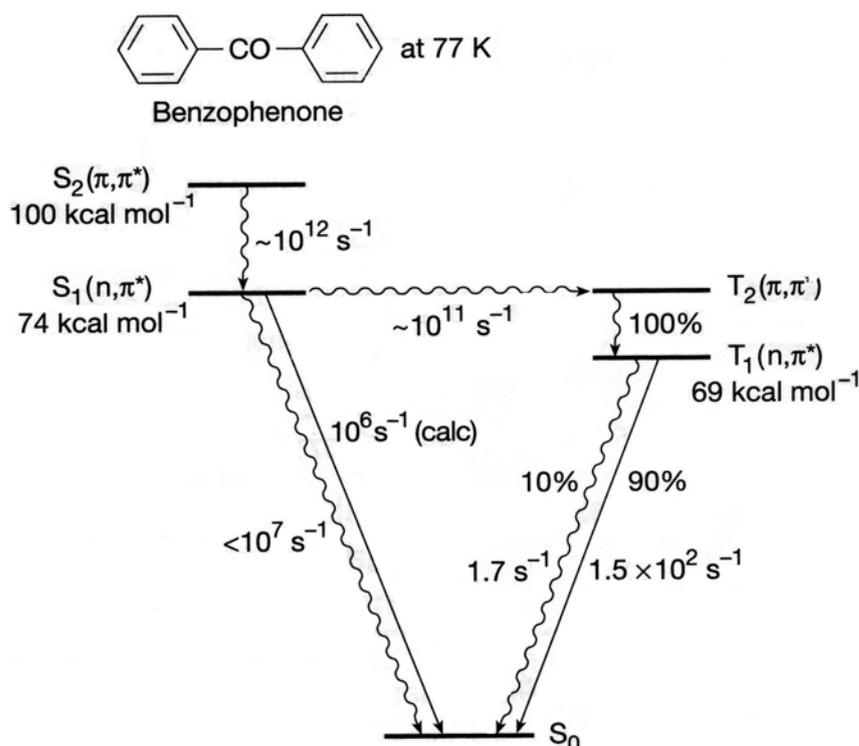


Рис. 1.6. Диаграмма энергетических состояний бензофенона при температуре 77 К [11].

Спектры фосфоресценции бензофенона при различных температурах (см. рис. 1.7 и 1.8) [11, 12] представляют собой перекрывающиеся (по крайней мере, пять) колебательные полосы-повторения (в соответствии с диаграммой Яблонского – переходы с 0-го колебательного уровня возбужденного триплетного состояния T_1 на 0-й, 1-й, 2-й, 3-й и 4-й колебательные уровни основного состояния S_0 , нумеруемые соответственно как 0-0, 0-1, 0-2, 0-3 и 0-4 переходы). Эти переходы связанные со стретч модой молекулярной группы $C=O$, которая входит в состав молекулы. По данным [5] характеристическая частота валентных колебаний группы $C=O$ находится в интервале $1750 - 1600 \text{ cm}^{-1}$. Для кристалла бензофенона при температурах 290 К и 150 К эта величина составляет $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$,

при температуре 77 К – приблизительно 1680 см^{-1} , но все равно остается в рамках отмеченного выше интервала.

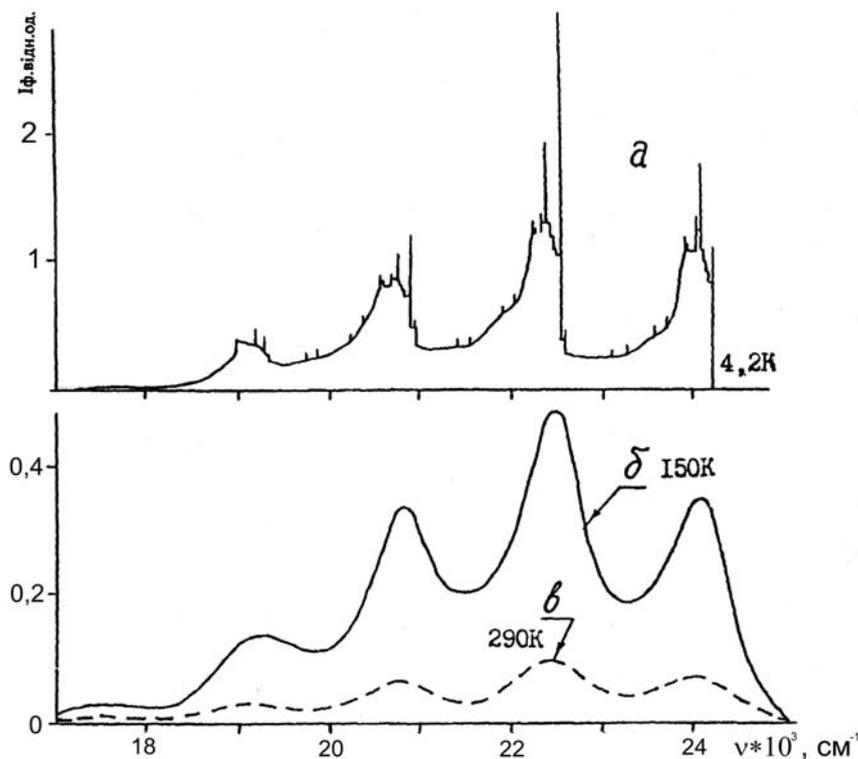


Рис. 1.7. Спектры фосфоресценции кристалла бензофенона при различных температурах [12]. а – $4,2\text{ К}$, б – 150 К , в – 290 К .

При температуре жидкого гелия (рис. 1.7а) спектр бензофенона представляет собой те же колебательные полосы, но имеющие тонкую структуру (узкие линии). Тонкая структура соответствует излучению из экситонной зоны и так называемых X-ловушек. X-ловушками являются собственные структурные нерегулярности кристаллической решетки, например, неправильно встроенные молекулы. Как видно, из рис. 1.7б,в и рис. 1.8, при повышении температуры происходит усиление электрон-фононного взаимодействия, из-за чего тонкая структура полос исчезает, происходит уширение и незначительное смещение максимумов полос, но основная структура спектра, колебательные полосы, сохраняется вплоть до комнатной температур.

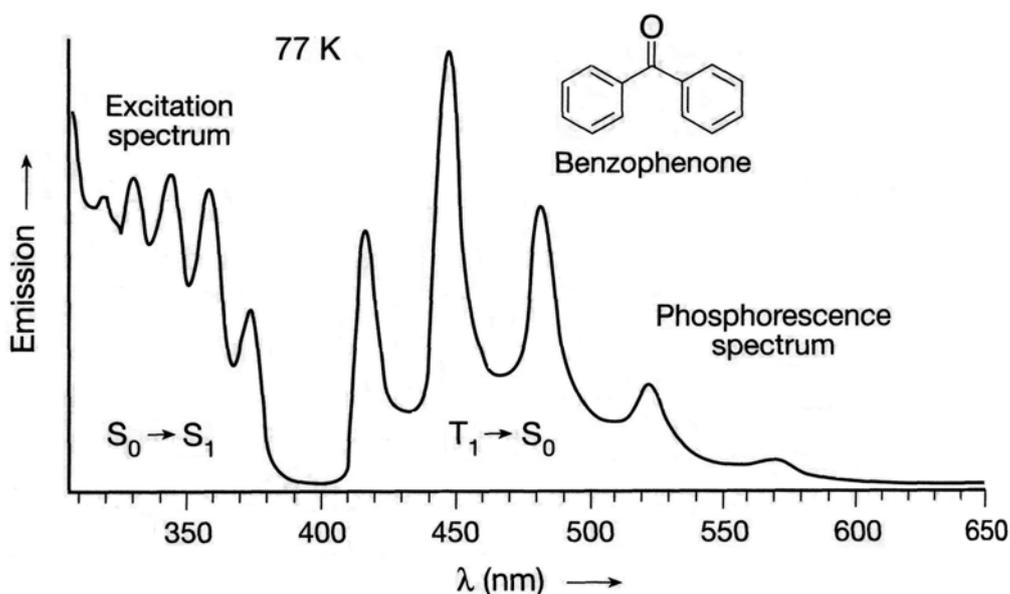


Рис. 1.8. Спектр возбуждения и фосфоресценции ($T_1 \rightarrow S_0$) бензофенона при температуре 77 K [11].

Наиболее интенсивным в спектрах излучения бензофенона является колебательный переход $0 \rightarrow 1$, что, согласно *принципу Франка-Кондона*, свидетельствует о несоответствии межъядерных расстояний молекулы в основном и возбужденном состояниях (т.е., при возбуждении, молекула искажается по сравнению с ее формой в основном электронном состоянии).

Кроме того, бензофенон легко переохлаждается, что способствует его способности стекловаться. В стеклообразном состоянии он послужил прекрасным объектом для экспериментального изучения явления диффузии экситонов и построения соответствующей теории.

Замещение даже одного атома водорода галогеном приводит к существенным изменениям структуры молекулы и ее энергетики. Это, в свою очередь, сильно сказывается на структуре кристалла, изменяя многие его характеристики, такие, как способность кристаллизоваться и образовывать стеклообразное состояние, транспорт синглетных и триплетных экситонов, возможность образовывать эксимерные состояния в твердой фазе и др. Оказывается, что и место замещения также может кардинально изменить свойства

кристаллов замещенных производных. В этом отношении показательным примером может служить структурные и другие данные относительно трех позиционных изомеров солей триарил-метил радикалов [13]. Бензофенон, как будет показано ниже в этой диссертации, не является исключением: три изомера моно-бромзамещенного бензофенона также отличаются сильной чувствительностью к позиции замещения.

Прогресс вычислительной техники позволяет детально изучать энергетические спектры изолированной молекулы (как в основном, так и возбужденных состояниях) и влияние на него кристаллического окружения, что дает возможность сопоставить эти данные с результатами оптических, термодинамических и резонансных (ОДМР, ЭПР и т.д.) экспериментов.

1.3. Структура и некоторые оптические свойства орто-бромбензофенона

Орто-бромбензофенон (2-бромбензофенон, 2-BrBP) – моно-бромзамещенный бензофенон, который характеризуется заменой одного атома водорода во втором положении одного из фенильных колец атомом брома (Br) (см. рис. 1.9). Атом брома достаточно велик по сравнению с водородом. Величина его атомного радиуса приблизительно в три раза превышает величину радиуса атома водорода, а атомная масса больше почти в 80 раз. Кроме того, атом брома составляет около 30% общего веса изолированной молекулы. Как было упомянуто в разделе 1.2, фенильные кольца молекулы имеют достаточно большую свободу вращения. Одной из значимых характеристических величин непланарности “нежестких” молекул, таких как бензофенон и его производные, являются величины двугранных углов (торсионных углов) фенильных колец. Эти данные наталкивают на мысль, что внутримолекулярное взаимодействие атома брома с другими атомами может способствовать сильному искажению геометрии

изолированной молекулы и, как следствие, искажению молекулы в кристаллическом окружении.

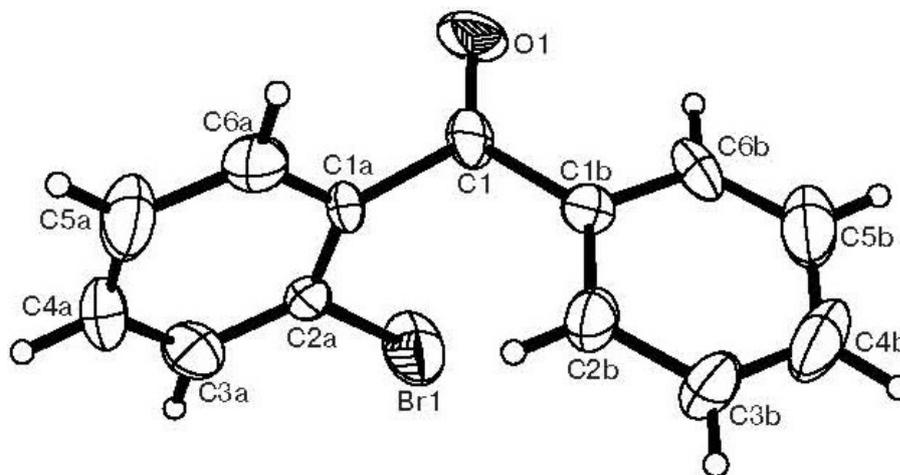


Рис. 1.9. Структура молекулы орто-бромбензофенона.

Структурные данные, представленные в работе [14], показывают, что величины торсионных углов замещенного (C1b-C1-C1a-C2a) и незамещенного (C1a-C1-C1b-C2b) фенильных колец молекулы равны -70° и $-22,4^\circ$ соответственно (условные обозначения представлены согласно рис. 1.9). Кристалл 2-BrBP имеет моноклинную сингонию с группой симметрии $P2_1/a$ и четырьмя молекулами в элементарной ячейке. Температура плавления составляет 315 К. Замещение атома водорода бромом в молекуле 2-BrBP приводит к сильному отталкиванию атома водорода в положении 2b с атомом брома в положении 2a (см. рис. 1.9), в результате чего молекула становится сильно асимметричной по сравнению с незамещенным бензофеноном. В работе [14] приведены данные квантово-химических расчетов основного состояния S_0 изолированной молекулы 2-BrBP (рис. 1.10). Полная энергия молекулы была рассчитана двумя методами квантово-химического расчета, DFT и MP2. Оба метода указывают на то, что молекула может существовать в двух конформационных состояниях (не сильно отличающихся по энергии). Для одной конформации связь C-Br ориентирована, как показано на рис. 1.9, а величина торсионного угла составляет $70,5^\circ$, другая же конформация соответствует такой ориентации связи C-Br, в которой она

направлена вверх (по направлению связи C=O), а величина торсионного угла равна $122,1^\circ$. Как можно увидеть из рис. 1.10, величина энергетического барьера между двумя конформациями сравнительно невелика, а разность энергий в минимумах кривой потенциальной энергии составляет всего около 0,4 ккал/моль (для кривой рассчитанной методом DFT).

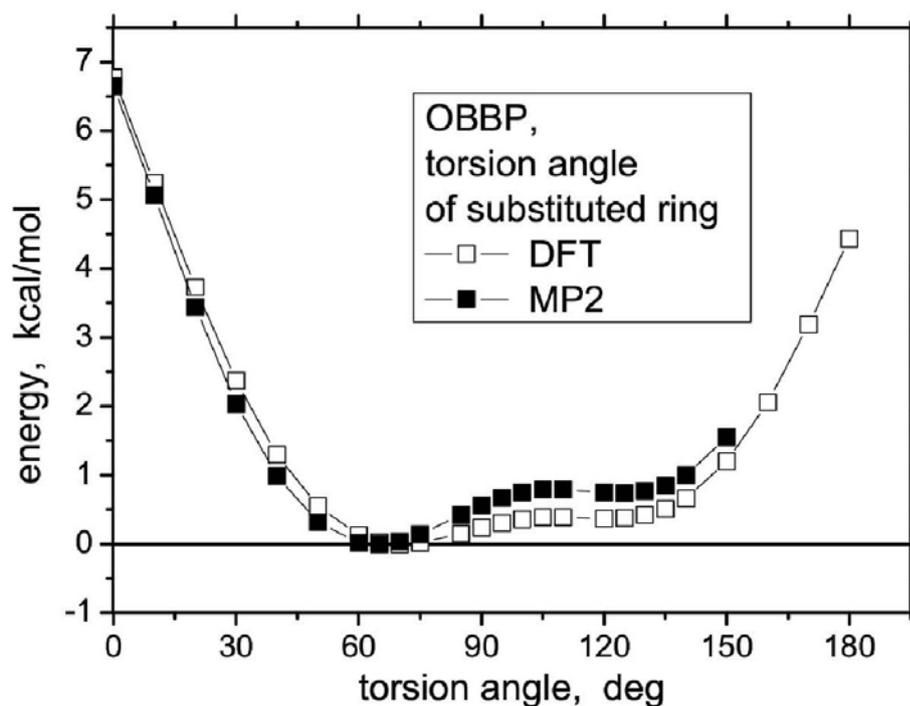


Рис. 1.10. Общая энергия орто-бромбензофенона (в газовой фазе) как функция торсионного угла C2a-C1a-C1-C1b замещенного фенильного кольца [14].

Отсюда следует, что особенно в газовой фазе при комнатной температуре, которая очень близка к температуре плавления, молекулы почти с равной вероятностью могут находиться в любой из этих конформаций. Так как программное обеспечение для DFT расчетов быстро развивается, более точный квантово-химический расчет для основного состояния молекулы 2-BrBP был представлен несколько позже в нашей работе [15] (представление и обсуждение новых результатов будет проведено в главе 4).

Кроме искажения формы, вследствие внутримолекулярного взаимодействия как изолированной молекулы, так и молекулы в кристаллическом окружении, связь С-Вг сильно влияет на межмолекулярные взаимодействия, тем самым, изменяя спектральные, кинетические, термодинамические и другие свойства кристаллов. Так, например, в работе L.M. Babkov *et al.* [16], проведен анализ влияния положения связи С-Вг в фенильном кольце на колебательные спектры и макроскопические свойства производных бензофенона. В ней представлены результаты сравнения исследований 2-ВгВР и 4-ВгВР. Как показали результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 1.11), кривая 1, соответствующая измерениям для 4-ВгВР, имеет только один узкий экзотермический пик, четко определяющий температуру кристаллизации жидкого образца. Для 2-ВгВР ситуация гораздо сложнее. При охлаждении жидкой фазы (рис. 1.11, кривая 3) не происходит кристаллизации образца, и только при температуре 225,1 К видна особенность соответствующая замораживанию переохлажденной жидкости, т.е. переход в стеклообразное состояние (отмечен как T_g на рис. 1.11). На кривой, отвечающей нагреву стеклообразного 2-ВгВР (рис. 1.11, кривая 2), присутствуют три эндотермических пика. Первый, при 224,8 К, указывает на стекольный переход (возможно, образование метастабильной фазы). Второй, как выяснилось несколько позже [17], соответствует температуре плавления метастабильного полиморфа 2-ВгВР. И третий пик при 316,07 К, отвечает плавлению стабильной кристаллической фазы. Опираясь на данные ДСК, можно предположить, что связь С-Вг во втором положении фенильного кольца (2-ВгВР) способствует большей конформационной податливости молекулы, что позволяет веществу легко переохлаждаться и как следствие образовывать стеклообразное состояние, в отличие от кристалла 4-ВгВР, в котором атом брома находится в четвертом положении фенильного кольца.

Не так давно, J. Varan *et al.* [17] показали, что кристалл 2-ВгВР может существовать в другой, метастабильной, полиморфной модификации. Процессы

плавления и кристаллизации полиморфных фаз авторы контролировали с помощью метода инфракрасной спектроскопии.

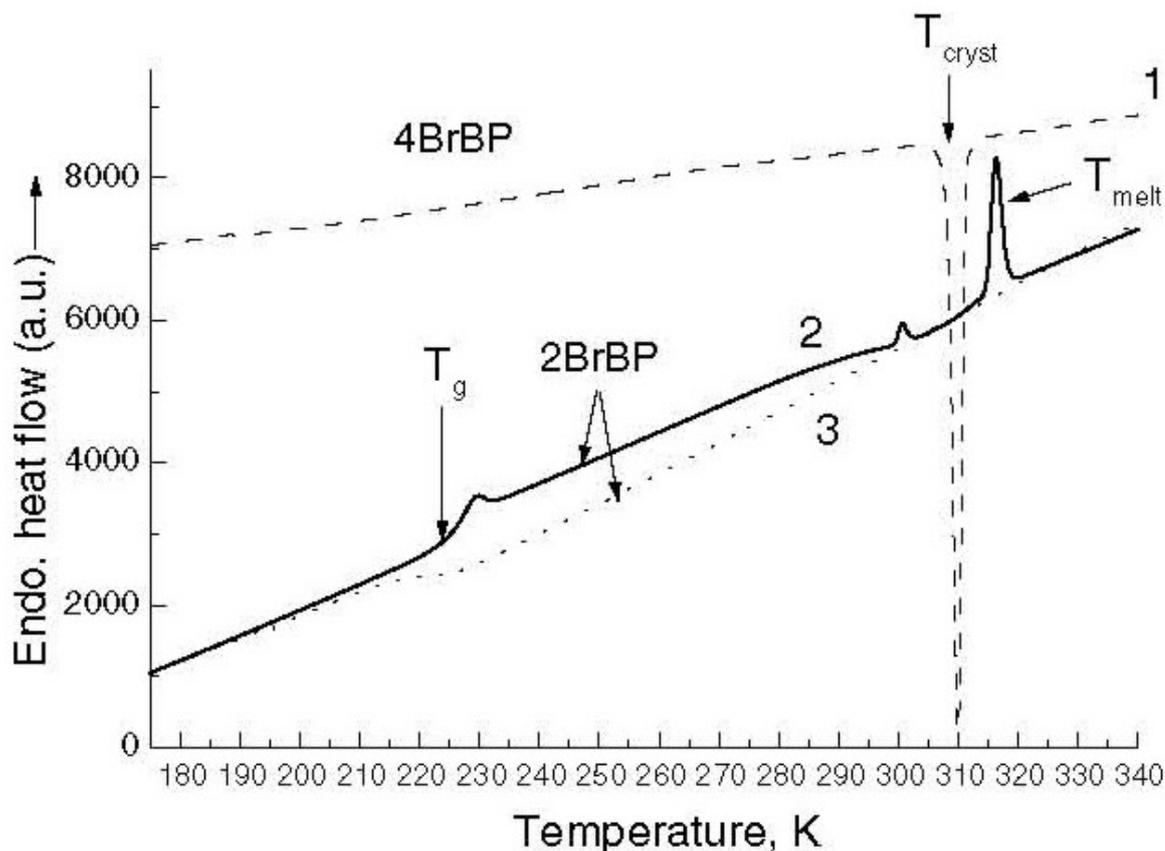


Рис. 1.11. ДСК кривые [16] для 4-BrBP (1) и 2-BrBP (2 и 3). Охлаждение жидкой фазы от 350 до 104 К (кривые 1 и 3); нагревание стеклообразной фазы от 104 до 343 К (кривая 2). При циклическом нагревании-охлаждении скорость сканирования составляла 20 К/мин. Массы образцов были 8,4 мг для 4-BrBP и 19,5 мг для 2-BrBP.

Метастабильная фаза была получена при температуре 245 К путем нагрева стеклообразного 2-BrBP. Процессы образования и плавления полиморфных модификаций наблюдались посредством изменения формы и положения характеристической колебательной полосы C=O группы в спектральном диапазоне 1630 – 1700 см⁻¹, влияние на которую структурных изменений может быть существенным. Как показали авторы [17], спектры жидкого и

стеклообразного состояний 2-BrBP (на рис. 1.12 представлены спектры пропускания для стеклообразного образца) в температурном интервале 100 – 245 К отличаются несущественно.

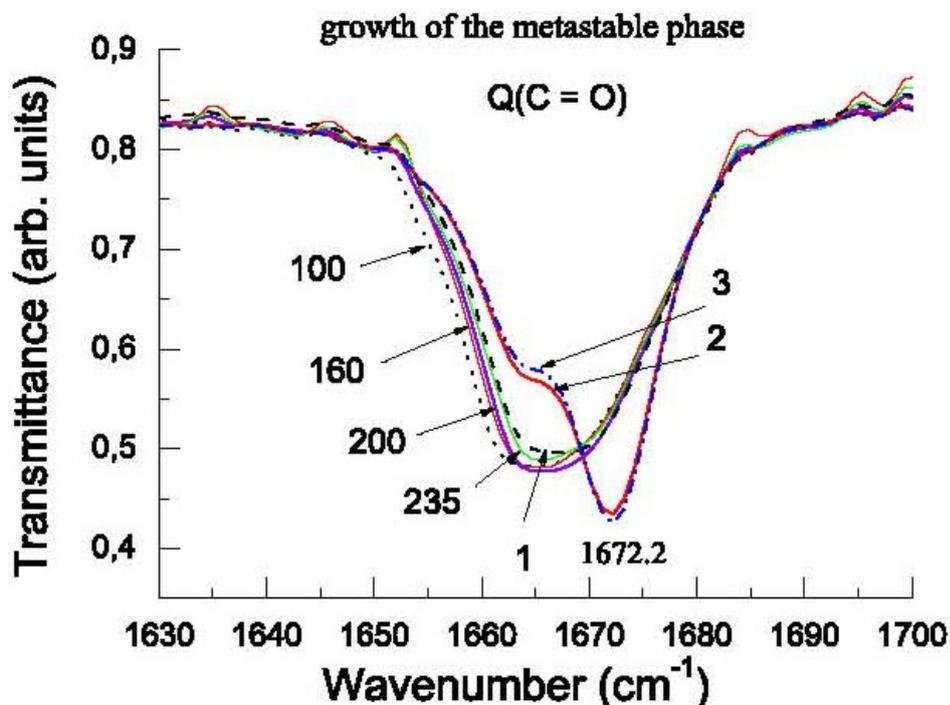


Рис. 1.12. Температурная зависимость FT-IR (инфракрасных) спектров пропускания для 2-BrBP в области стретч колебания C=O записанные при нагревании от 100 до 245 К (кривая 1). Пунктирная кривая (1) соответствует спектру при 245 К. Последующие спектры 2 и 3 были записаны спустя 60 и 75 минут после записи спектра 1 [17].

Наблюдается лишь незначительное смещение, около 2 cm^{-1} , в область высоких частот. Тем не менее, после того как образец был выдержан 60 и 75 минут при температуре 245 К, в спектре произошли значительные изменения связанные с кристаллизацией образца. Колебательная полоса C=O с минимумом приблизительно при 1665 cm^{-1} в спектре стеклообразного 2-BrBP (рис. 1.12, кривая 1) спустя 60 минут трансформировалась в две перекрывающиеся полосы, с новым минимумом при $1672,2 \text{ cm}^{-1}$, что свидетельствует об образовании новой кристаллической метастабильной фазы (рис. 1.12, кривая 2). После выдержки

образца при этой же температуре в течении 75 минут (рис. 1.12, кривая 3) никаких существенных изменений не наблюдалось, что свидетельствует о завершенности процесса кристаллизации. Метастабильный полиморф, температура плавления которого составила 301 К, после плавления кристаллизуется в стабильную фазу. К сожалению, структура нового полиморфа и его спектрально-кинетические свойства пока еще не исследованы, что затрудняет применение в данном случае подхода структура-свойство, который является основополагающим для данной диссертации. Все дальнейшие литературные сведения, а также полученные в работе новые данные будут иметь отношение только к стабильному полиморфу 2-BrBP.

Особое внимание следует уделить молекулярной спектроскопии обсуждаемого вещества. Спектры флуоресценции кристаллического 2-BrBP впервые были представлены в работе А.А. Avdeenko *et al.* [18]. Как видно из рис. 1.13, интегральные спектры флуоресценции кристаллического 2-BrBP сильно видоизменяются с температурой. При температуре 1,6 К спектр 2-BrBP, также как и спектр незамещенного бензофенона (см. раздел 1.2, рис. 1.7а), состоит из набора перекрывающихся колебательных полос. Спектральное расстояние между полосами ($\sim 1680 \text{ см}^{-1}$) подтверждает их принадлежность к стретч моде молекулярной группы C=O, которая входит в состав молекулы. Несмотря на огромное сходство спектров незамещенного бензофенона и 2-BrBP, в них присутствуют различия. Во-первых, колебательные полосы в спектре 2-BrBP, в отличие от бензофенона, необычно уширены и не содержат тонкой структуры при температуре образца 1,6 К (см. рис. 1.7а и 1.13). Во-вторых, кроме этой интенсивной высокоэнергетической серии полос, которая впоследствии получила название “синей”, спектр 2-BrBP при этой температуре содержит еще одну, менее интенсивную, низкоэнергетическую серию также эквидистантных полос, называемую “красной”. Расстояние между сериями полос составляет $\sim 1100 \text{ см}^{-1}$. При повышении температуры полосы уширяются и их максимумы немного смещаются в область низких энергий, а отношение интенсивностей “синей” и

“красной” серий полос изменяется и уже при температуре приблизительно 52 К можно увидеть, что обе серии сравниваются по интенсивности. При 77 К в спектре наблюдается лишь “красная” серия. При температуре 52 К в низкоэнергетической области спектра начинают проявляться еще две широких перекрывающихся полосы, которые не имеют отношения ни к одной из вышеупомянутых мономерных серий.

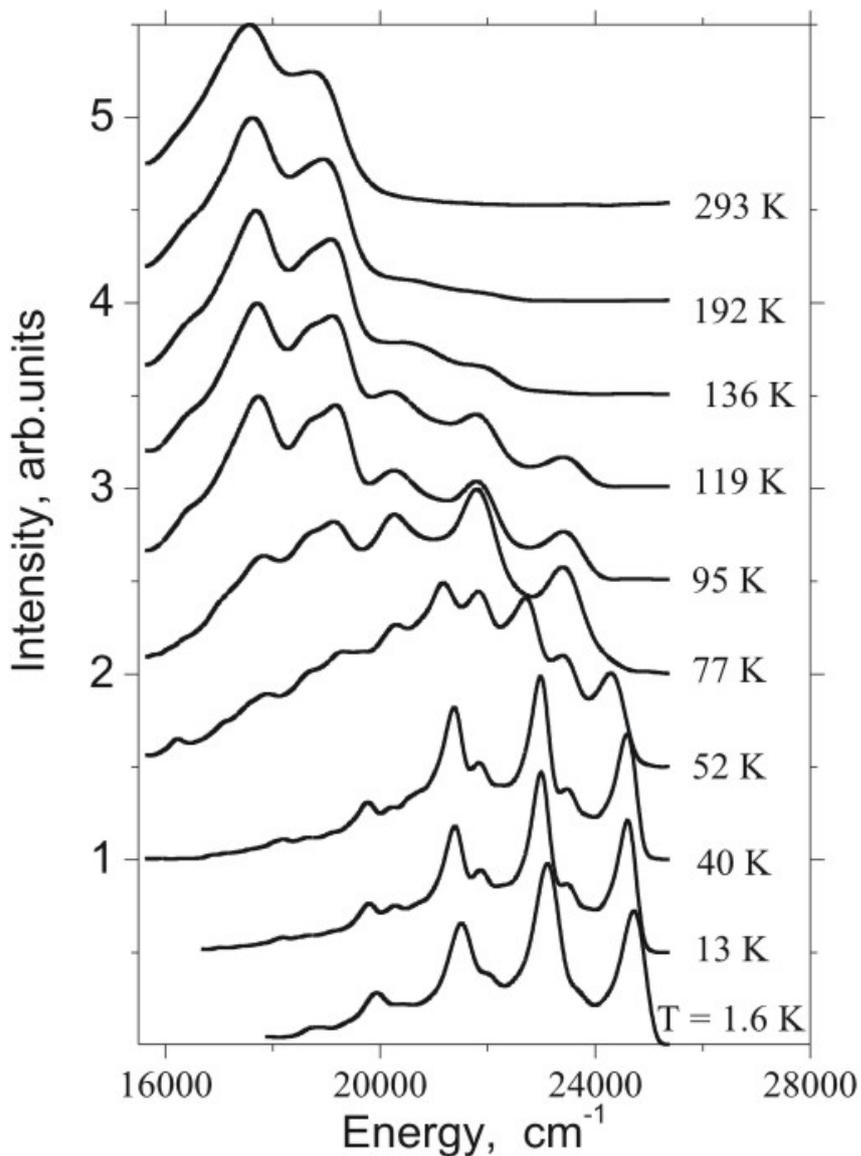


Рис. 1.13. Интегральные спектры флуоресценции кристаллического 2-BrVP в температурном интервале от 1.6 до 293 К [18]. Спектры нормированы на собственное максимальное значение и разнесены по вертикали для удобства отображения.

С дальнейшим повышением температуры интенсивность этих полос становится преобладающей. При комнатной температуре (293 К) спектр содержит только две-три перекрывающихся полосы. После детального изучения авторы работы [18] пришли к выводу, что эти широкие перекрывающиеся полосы соответствуют излучению триплетного бимолекулярного эксимера [19]. Это является редким экспериментальным свидетельством наблюдения триплетного эксимера в чистом (не примесном) молекулярном кристалле.

Ранее было выдвинуто предположение [18], которое объясняло такое специфическое поведение спектров с изменением температуры. О.С. Пышкин и др. [20], опираясь на кванто-химических расчеты основного состояния изолированной молекулы и спектры фосфоресценции кристаллического 2-BrVP (рис. 1.13), предложили энергетическую схему возбужденного триплетного и основного состояний молекулы 2-BrVP в кристаллическом окружении (рис. 1.14). Данная энергетическая схема отражает изменении конформации молекулы при возбуждении. Поглощая квант электромагнитного излучения молекула 2-BrVP (в соответствии с диаграммой Яблонского) переходит из основного состояния S_0 в возбужденное синглетное состояние S_1 , после чего, вследствие быстрой интеркомбинационной и внутренней конверсий, переходит в возбужденное триплетное состояние T_1 . На рис. 1.14 состояние T_1 отображено двухъямным потенциалом в верхней части рисунка. Молекула оказывается в локальном минимуме, откуда и излучает при достаточно низкой температуре образца, что в спектре фосфоресценции проявляется как “синяя” (высокоэнергетическая) мономерная серия полос. При повышении температуры часть молекул приобретает достаточное количество тепловой энергии, чтобы преодолеть энергетический барьер ΔE (см. рис. 1.14) и перейти в глобальный минимум, т.е. молекулы изменяют свою конформацию. Излучение из глобального минимума соответствует “красной” (низкоэнергетической) серии полос. Само собой разумеется, что при повышении температуры все большее количество молекул

преодолевают энергетический барьер и уже при температуре 77 К в спектре фосфоресценции “синяя” серия полос не наблюдается (см. рис. 1.13).

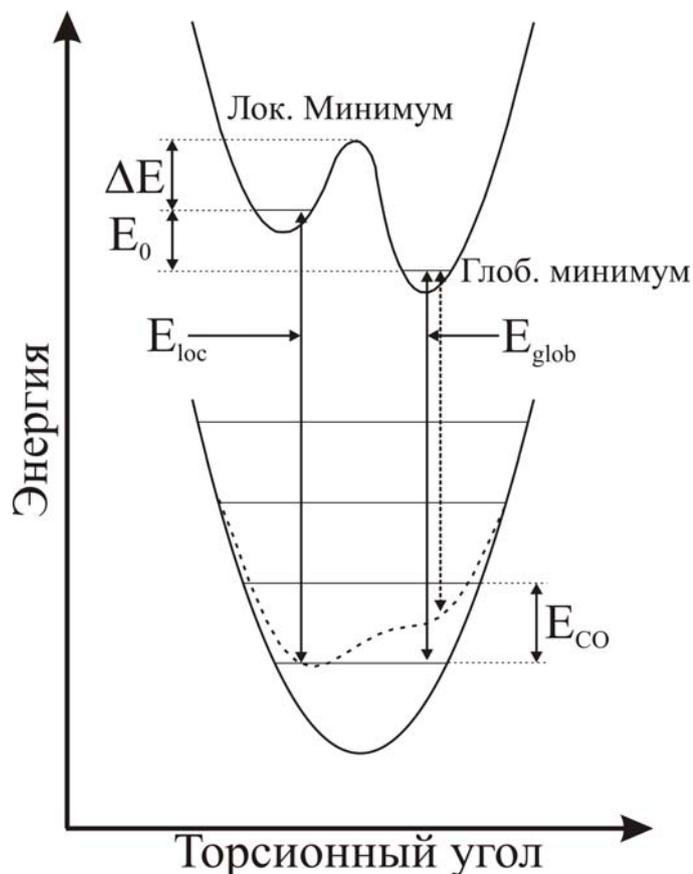


Рис. 1.14. Энергетическая схема молекулы 2-BrBP в кристалле в основном и возбужденном триплетном состояниях [20].

Наличие тонкой структуры колебательных полос при достаточно низких температурах, соответствует захвату экситонов ловушками и последующему их излучению. Так как в спектре 2-BrBP при температуре 1,6 К тонкая структура не наблюдается, это может свидетельствовать об отсутствии транспорта триплетных экситонов. Рихерт и Бесслер в своей теории [21] по исследованию неупорядоченных сред органических материалов, на основании экспериментальных данных (в том числе и бензофенона [22]) сделали предположение о том, что косвенным свидетельством транспорта триплетных экситонов того или иного материала является низкоэнергетическое смещение 0-0 полосы со временем в спектре люминесценции его стеклообразного состояния.

Авторами работы [20] было проделано подобное экспериментальное исследование стеклообразного 2-BrBP при температуры 95 К. Данные этой работы показали, что низкоэнергетическое смещение 0-0 полосы стеклообразного 2-BrBP не только происходит в пределах погрешности, но и при временах больше 1 мс наблюдается обратное, высокоэнергетическое, смещение. Эти факты могут свидетельствовать об отсутствии транспорта триплетных экситонов в 2-BrBP или, по крайней мере, о сильном его подавлении.

1.4. Данные о кристаллической структуре пара-бромбензофенона

Пара-бромбензофенон (4-бромбензофенон, 4-BrBP) – монобромзамещенный бензофенон, который характеризуется заменой одного атома водорода в четвертом положении одного из фенильных колец атомом брома (см. рис. 1.15).

Кристаллографические данные относительно пара-бромбензофенона при комнатной температуре были опубликованы Ebbinghaus *et al.* [23]. Кристаллическая структура монокристаллического образца, выращенного из раствора в 2-пропаноле, была определена как моноклинная с пространственной группой $P2_1/c$ и четырьмя молекулами в элементарной ячейке. Температура плавления составляла $T_m = 355,2$ К. Однако, несколько позже свет увидела другая работа [24], в которой авторы сообщили о способности данного вещества образовывать другую полиморфную модификацию. Кроме того, в этой работе была определена структура нового полиморфа и проведен сравнительный анализ структур обоих полиморфов в температурном интервале от 100 до 300 К. Второй полиморф, выращенный модифицированным методом Бриджмена-Стокбаргера, имеет триклинную структуру с пространственной группой $P\bar{1}$ и двумя молекулами в элементарной ячейке ($T_m = 354,0$ К). При сравнении структур триклинного (в дальнейшем, Т-форма) и моноклинного (М-форма) полиморфов при 100 К (см. рис. 1.16 и 1.17), на первый взгляд, после взаимной замены

номенклатуры оси ($a \leftrightarrow c$) и рассмотрении в два раза меньшего числа молекул в элементарной ячейке, Т-форма выглядит как искаженная копия М-формы.

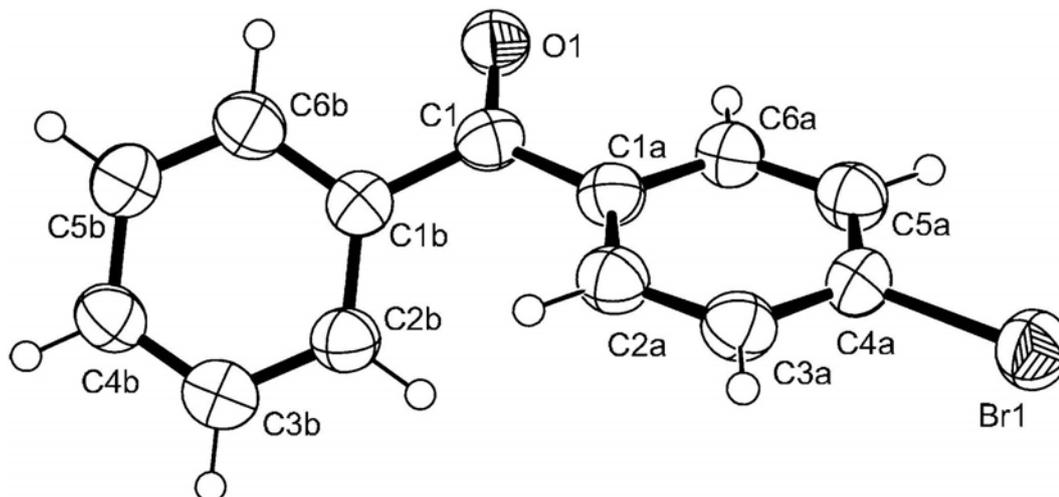


Рис. 1.15. Форма молекулы пара-бромбензофенона в триклинном полиморфе при 100 К согласно рентгеноструктурным данным [24]. Конформация в моноклинном полиморфе отличается незначительно.

Однако при более внимательном изучении обеих рацемических структур можно заметить, что два фрагмента структур отличаются. Обе структуры на рис. 1.16 и 1.17 удобно изучать, если рассматривать М-форму почти параллельно оси c , а Т-форму вдоль оси a .

Обозначенные плоскости, проходящие через молекулы одинаковых ориентаций, по общему направлению связи С-Вr (главным образом “вверх” или “вниз”), в Т-форме чередуются Вr-вверх и Вr-вниз, тогда как в М-форме они чередуются парами. Это и является основным важным различием при рассмотрении взаимных трансформаций двух полиморфов. Анализ структур полиморфов 4-ВrВР и проведение параллелей со структурами ранее изученных полиморфов других материалов (например, бензофенона [8]), позволяет сделать вывод, что трансформация одного полиморфа в другой может произойти только через промежуточную аморфную (жидкую) фазу.

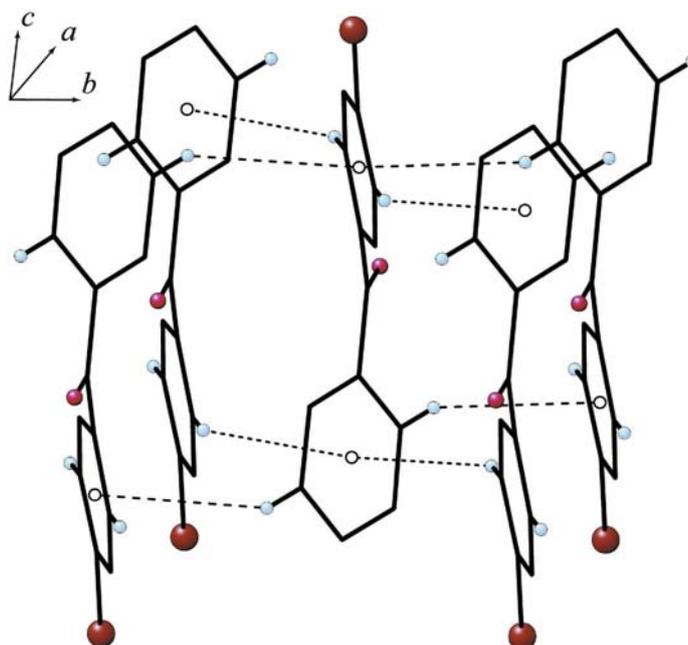


Рис. 1.16. Структура Т-формы почти параллельно оси a . Плоскости, содержащие молекулы со связями С-Вr, ориентированными “вверх”, чередуются с плоскостями, в которых молекулы с этими связи ориентированны “вниз” [24].

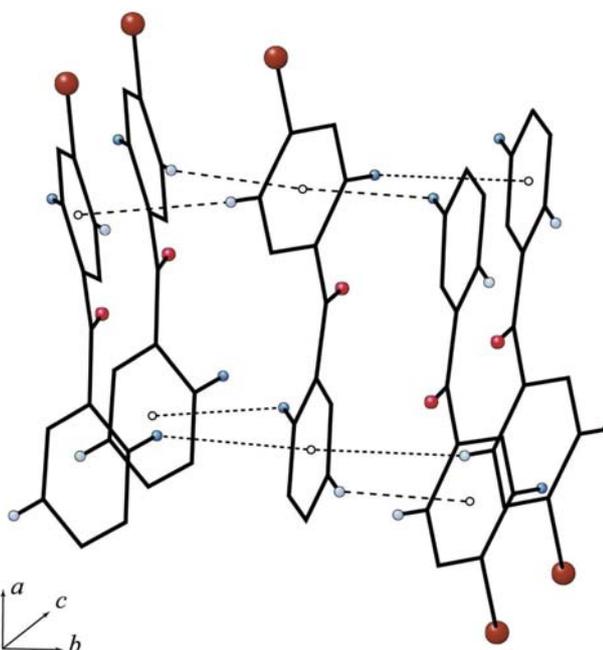


Рис. 1.17. Структура М-формы почти параллельно оси c . Плоскости, содержащие молекулы со связями С-Вr, ориентированными “вверх”, образуют пары и чередуются с парами плоскостей, в которых молекулы с этими связи ориентированны “вниз” [24].

Предварительные термографические измерения показали [25], что метастабильная форма подвергается разрушительному переходу (плавление) при $T_m = 354,0 \pm 0,2$ К и, предположительно, кристаллизуется в другую форму, которая, в конечном счете, плавится при температуре, которая очень близка к точке плавления чистой М-формы, $T_m = 355,2 \pm 0,2$ К.

Следует также отметить, что в отличие от 2-BrBP [26] (см. раздел 1.3), 4-BrBP проявляет существенную анизотропию [24], что сказывается на его теплофизических свойствах. На рис. 1.18 представлены зависимости изменения параметров решетки с температурой.

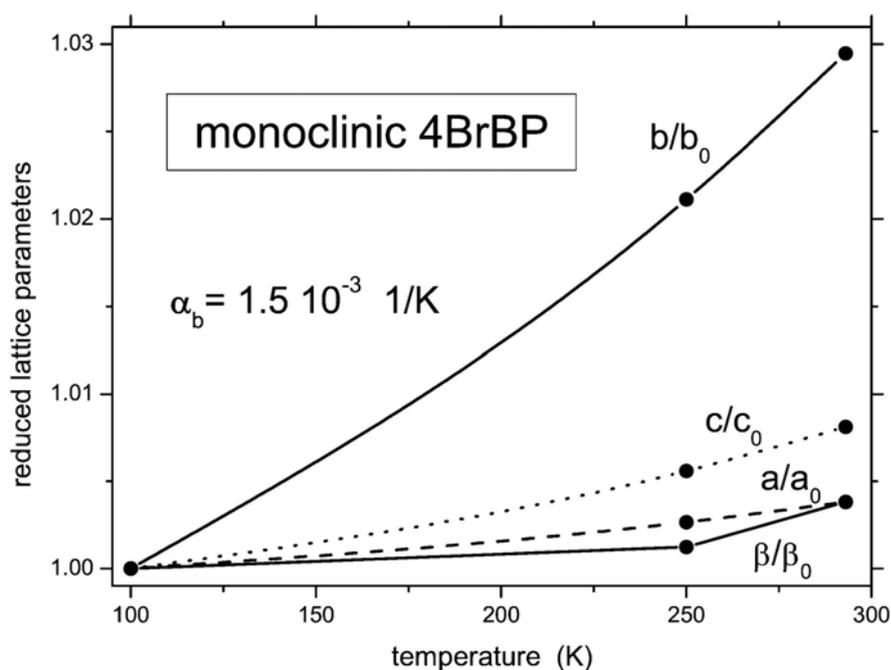


Рис. 1.18. Относительные изменение параметров решетки моноклинного 4-BrBP с температурой. Значения параметров решетки указаны относительно величины параметра решетки при температуре 100 К. Погрешность (порядка 10^{-4}) немного больше чем толщина значков [24].

1.5. Триpletные экситоны в молекулярных кристаллах

Любое возбуждение частиц (атомов или молекул), которые составляют конденсированную среду (кристалл, стекло и даже жидкость), может перемещаться по этой среде. Концепция экситона была предложена Френкелем

[27] для описания подвижности синглетных возбуждений, т.е. возбуждений со спином равным нулю. В молекулярных кристаллах “малой” органики, т.е. в ароматических соединениях, к которым относятся и бензофеноны, возбужденная молекула из основного синглетного состояния S_0 переходит в состояние S_1 . При возбуждении молекулы в состояние S_1 часть возбуждённых таким образом молекул излучает квант света и переходит обратно в состояние S_0 , но часть молекул из S_1 в результате интеркомбинационной конверсии (см. раздел 1.1) переходит в триплетное состояние T_1 . Однако, переход молекулы из состояния S_0 может осуществляться и в триплетное состояние T_1 , но вероятность его мала. Поскольку переход из T_1 в S_0 разрешён очень слабо (запрещен по спину), время жизни триплетного возбуждения оказывается на несколько порядков больше синглетного, в результате чего триплетное возбуждение может перемещаться в кристалле на достаточно большие расстояния. Кристаллическое поле приводит к расщеплению уровней триплетного состояния молекулы на три подуровня, что можно наблюдать методом оптического детектирования магнитного резонанса (ОДМР). Природа таких наблюдаемых триплетных состояний была впервые объяснена Давыдовым [28, 29]. В дальнейшем теория триплетных экситонов была развита главным образом в работах McConnell [30] и Jortner с сотрудниками [31].

Различие в построении теории синглетных и триплетных экситонов в кристалле обусловлено различным взаимодействием между возбужденной молекулой и молекулой в основном состоянии. При возбуждении в синглетное состояние перенос энергии экситоном обусловлен диполь-дипольным взаимодействием. Если дипольный переход запрещен, то перенос зависит от взаимодействия высших мультиполей. Перенос энергии с участием триплетных состояний молекул обусловлен обменным взаимодействием, зависящим от перекрытия электронных орбиталей молекул.

Если молекула кристалла не взаимодействует с соседней возбужденной молекулой, каждая из этих молекул, “не подозревая” о присутствии соседа, будет находиться в состоянии, описываемом соответствующим уравнением

Шредингера. Однако, если между молекулами существует слабое взаимодействие, которое можно описать гамильтонианом возмущения \mathbf{H}' , то уже не будет существовать стационарного состояния. Нестационарная теория возмущений позволяет сделать вывод, что под влиянием возмущения \mathbf{H}' система переходит из состояния $(\psi_1^* \psi_2)$ в состояние $(\psi_1 \psi_2^*)$ и обратно с вероятностью, определяемой выражением [30]

$$P \sim \rho \langle \psi_1^* \psi_2 | H' | \psi_1 \psi_2^* \rangle, \quad (1.2)$$

где ψ_1 и ψ_2 – волновые функции возбужденной и не возбужденной молекул, ρ – плотность изоэнергетических состояний.

Таким образом, энергия возбуждения переходит поочередно от возбужденной молекулы к невозбужденной и обратно, а скорость переноса энергии определяется, согласно уравнению (1.2), величиной взаимодействия между молекулами. Если связь достаточно сильная, возбуждение уже нельзя рассматривать локализованным на отдельной молекуле: возбуждение связано со всей системой в целом.

Оператор возмущения \mathbf{H}' , ответственный за перенос энергии, в общем случае включает как кулоновские, так и обменные члены взаимодействия между молекулами. Влияние этих членов на процессы переноса энергии проанализировано Декстером [32], который для скорости обменного взаимодействия с участием триплетных состояний вывел соотношение

$$k \sim e^{-2R/L} \int_0^\infty F_D(\bar{\nu})_{\varepsilon_A}(\bar{\nu}) d\bar{\nu}, \quad (1.3)$$

где R – Расстояние между возбужденной и не возбужденной молекулами, L – константа. $F_D(\bar{\nu})$ и $\varepsilon_A(\bar{\nu})$ – нормированные на единицу спектры испускания и поглощения молекулы кристалла. При этом величина k не зависит от силы осцилляторов обоих переходов (в отличие от кулоновского взаимодействия). Экспоненциальный член в уравнении (1.3) указывает на то, что перенос энергии по обменному механизму происходит на небольших расстояниях. Это и понятно,

поскольку такой процесс предполагает обмен электронами между возбужденной и не возбужденной молекулами, а следовательно, и перекрывание их молекулярных орбиталей.

Гамильтониан кристалла, содержащий несколько молекул в элементарный ячейке, жестко закрепленных в узлах $n\alpha$, можно записать в виде [33]:

$$H = \sum_{n\alpha} H_{n\alpha} + \sum'_{n\alpha, m\beta} V_{n\alpha, m\beta}, \quad (1.4)$$

где $H_{n\alpha}$ – гамильтониан отдельной молекулы, находящейся в месте $n\alpha$, $V_{n\alpha, m\beta}$ – оператор парного взаимодействия между молекулами, находящимися в узлах $n\alpha, m\beta$. Штрих в (1.4) означает, что в сумме нет членов с $n\alpha = m\beta$.

Диагонализация оператора (1.4) дает собственные значения энергии экситонного состояния $E_{\mu}^f(s_z, \mathbf{k})$ с волновым вектором \mathbf{k} в зоне μ и соответствуют f -му триплетному возбуждению молекулы. Эти значения энергии определяются из решения уравнения:

$$\sum_{\beta=1}^{\sigma} L_{\alpha\beta}^f(s_z, \mathbf{k}) u_{\alpha\mu}(f, s_z; \mathbf{k}) = E_{\mu}^f(s_z, \mathbf{k}) u_{\alpha\mu}(f, s_z; \mathbf{k}), \quad (1.5)$$

где σ – число молекул в элементарной ячейке кристалла, $u_{\alpha\mu}(\mathbf{k})$ – блоховская функция. Оператор $L_{\alpha\beta}^f(\mathbf{k})$ характеризует энергию резонансного взаимодействия, определяет перенос экситона и соответственно зависит от волнового вектора \mathbf{k} :

$$L_{\alpha\beta}^f(\mathbf{k}) = (\Delta E_f^{\xi} + D_f) \times \delta_{\alpha\beta} + \sum_{n\alpha, m\beta} M_{n\alpha, m\beta} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{n\alpha} - \mathbf{r}_{m\beta})], \quad (1.6)$$

здесь $E_f(s_z)$ – энергия возбуждения, учитывающая изменение статического взаимодействия молекулы со всеми другими соседями при переходе ее в f -е возбужденное состояние; $M_{n\alpha, m\beta}^f$ – матричный элемент резонансного взаимодействия.

Таким образом, f -му молекулярному терму будет соответствовать σ состояний с энергиями $E_{\mu}^f(s_z, \mathbf{k})$. Каждое из этих состояний образует экситонную

зону вследствие межмолекулярного взаимодействия, и вырождение уровней одинаковых молекул снимается. Расщепление между зонами при $\mathbf{k} = 0$ называется давидовским расщеплением.

Различие между характером синглетных и триплетных возбуждений скрыто в величине матричного элемента резонансного взаимодействия $M_{n\alpha, m\beta}^f$. Следуя изложенному в [33], можно записать:

$$M_{n\alpha, m\beta}(f, s_z) = J_{n\alpha, m\beta}(f, s_z) + K_{n\alpha, m\beta}(f, s_z), \quad (1.7)$$

где

$$J_{n\alpha, m\beta}(f, s_z) = \langle \varphi_{n\alpha}^{(f)}(s_z) \varphi_{m\beta}^{(0)}(0) | V_{n\alpha, m\beta} | \varphi_{n\alpha}^{(0)}(0) \varphi_{m\beta}^{(f)}(s_z) \rangle \quad (1.8)$$

– матричный элемент резонансной передачи триплетного возбуждения между молекулами, а

$$K_{n\alpha, m\beta}(f, s_z) = \langle (A-1) \varphi_{n\alpha}^{(f)}(s_z) \varphi_{m\beta}^{(0)}(0) | V_{n\alpha, m\beta} | \varphi_{n\alpha}^{(0)}(0) \varphi_{m\beta}^{(f)}(s_z) \rangle \quad (1.9)$$

– матричный элемент резонансного обменного взаимодействия между молекулами $n\alpha$ и $m\beta$ (A – оператор антисимметризации).

При пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием в операторах $H_{n\alpha}^{(0)}$ матричные элементы $J_{n\alpha, m\beta}$ исчезают из-за ортогональности функций, относящихся к разным спиновым состояниям. Оценки $J_{n\alpha, m\beta}$ с учетом спин-орбитального взаимодействия дают величину порядка 10^{-3} см^{-1} (для синглетных экситонов этот параметр составляет величину $10^2 - 10^3 \text{ см}^{-1}$). В то же время матричный элемент $K_{n\alpha, m\beta}$ достигает значения 10^{-1} см^{-1} [31], вследствие чего ширина зон, давидовское расщепление, миграция триплетных экситонов определяются обменным взаимодействием, а не диполь-дипольным, как для синглетных экситонов. Обменное взаимодействие является короткодействующим (экспоненциально убывает с расстоянием), поэтому расчёт дисперсии триплетных экситонных зон обычно проводится в приближении ближайших соседей.

Собственные состояния экситона представляют собой блоховские волны, распространяющиеся свободно по кристаллу, сохраняя фазу и направление

волнового вектора \mathbf{k} . Однако, во время движения экситона по кристаллу за счет разного рода столкновений в кристалле (с примесями, дефектами, фононами) волновой пакет размывается, то есть возбуждение переходит в состояние с другим волновым вектором. Время τ , в течении которого волновой пакет не размывается, называют временем когерентности. За это время экситон проходит расстояние, называемое длиной когерентности.

$$l(\vec{k}) = \tau v_g(\vec{k}), \quad (1.10)$$

где $v_g(\mathbf{k})$ – групповая скорость волнового пакета. Если τ велико по сравнению со временем перехода между соседними молекулами или $l(\mathbf{k})$ значительно превышает постоянную решетки, то обычно считают, что экситон движется когерентным образом. При выполнении обратных соотношений говорят о некогерентном движении экситона. В этом случае миграция экситона состоит из некоррелированных друг с другом отдельных прыжков.

В результате движение экситона адекватно описывается в рамках теории диффузии, где коэффициент диффузии в преобладающем числе случаев можно представить в виде:

$$D \propto \frac{J^2}{\gamma}, \quad (1.11)$$

где J – вероятность туннелирования, γ – суммарная вероятность рассеяния экситона на фононах, неоднородностях и несовершенствах кристаллической решётки.

Скорость диффузии вдоль каждой из главной осей кристалла определяется вероятностью туннелирования вдоль этой оси и, соответственно, сильно зависит от анизотропии кристалла. В большинстве случаев эта анизотропия не очень велика, однако, как показано в разделе 1.4 (рис. 1.18), в кристаллическом 4-BrBP она оказывается существенной.

В целом, строгое разделение движения экситона на когерентный и некогерентный процесс является некоторой идеализацией. В реальных системах

при низких температурах могут осуществляться оба типа движения. Начальный этап своего пути экситон после рождения преодолевает когерентным образом. Затем через достаточно короткое время (по крайней мере, значительно более короткое, чем время жизни экситона) после начала движения экситон рассеивается, то есть переходит в состояние с новым волновым вектором \mathbf{k} . Однако следующую часть своего пути (равную примерно длине когерентности) экситон преодолевает с сохранением нового волнового вектора \mathbf{k} . Далее вновь происходит процесс рассеяния и так далее [34]. Таким образом, миграция экситона является диффузным процессом, но отдельный этап движения может хорошо описываться волноподобным образом, хотя, конечно, при этом о сохранении начальной когерентности не может быть и речи.

Следует отметить, что триплетные экситоны в большинстве случаев становятся когерентными при более низких температурах, чем синглетные, так как матричный элемент резонансного взаимодействия у них существенно меньше. С другой стороны, за счет длительного времени жизни триплетного состояния проявляются коллективные эффекты экситонов, связанные с большой концентрацией триплетных возбуждений. В этом смысле весьма интересными являются исследования таких процессов, как взаимная аннигиляция триплетных экситонов, образование биэкситона или экситонного бозе-конденсата при низких температурах, когда движение экситонов характеризуется достаточно высокой степенью когерентности.

1.6. Выводы к главе 1

Варьирование позиции замещения водорода бромом в молекуле бензофенона приводит к кардинальным различиям практически во всех физических свойствах, как самих молекул, так и кристаллов, из них состоящих. Исключение, пожалуй, составляют спектры фосфоресценции при самых низких

температурах, при которых – естественно – тепловые эффекты не должны играть заметную роль.

В обзорной главе 1 приведены известные факты, необходимые для полного понимания как явлений, излагаемых в основной части диссертации, так и для обоснования выводов, полученных при интерпретации новых экспериментальных результатов. Кроме того, обсуждаются ранее известные данные касательно свойств кристаллов бромзамещенных бензофенонов и их интерпретация. К таким данным относятся полные структуры (при комнатной температуре) 2-бромбензофенона и двух полиморфов 4-бромбензофенона. Представлены также общие сведения о динамике триплетных экситонов, которые необходимы для понимания новых явлений в спектрах фосфоресценции двух указанных полиморфов 4-бромбензофенона.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Очистка исходных материалов и выращивания кристаллов моно-бромзамещенных производных бензофенона

Степень чистоты исходных материалов играет исключительно важную роль при изучении люминесцентных свойств молекулярных кристаллов и, особенно, транспорта триплетных экситонов. Более того, воспроизводимость люминесцентных параметров служит зачастую наилучшим критерием чистоты исследуемых кристаллов [35-37].

Исходный материал 2-BrBP был получен из двух источников (заводы химреактивов), г. Шостка и г. Днепр (бывш. Днепропетровск), Украина. Для исходной очистки вещества использовался метод многократной перекристаллизации из раствора. Очистка сублимацией и методом зонной плавки оказались неприменимы из-за способности расплава 2-BrBP к переохлаждению. В качестве растворителя для очистки был выбран чистый этанол. После растворения 2-BrBP в подогретом этаноле проводилось фильтрование горячего раствора (~ 35 °С) для удаления нерастворимых примесей. Для фильтрования использовались "воронки Шотта" с пористым стеклянным фильтром. Многократная перекристаллизация (до пяти раз) проводилась медленным испарением растворителя при неизменной температуре.

Монокристаллы 2-BrBP, выращиваемые из раствора в этаноле, имели размеры около $1 \times 5 \times 8 \text{ мм}^3$. Рост кристаллов происходил в течение 5-6 суток. Более крупные монокристаллы (объемом $10 \times 10 \times 15 \text{ мм}^3$) были выращены из затравки, помещенной в переохлажденную фазу по методике, описанной в работе [38]. Спектры люминесценции получались идентичными для обоих типов кристаллов. Для измерений использовались кристаллы, обладающие наилучшими оптическими качествами. Они имели хорошую огранку, были прозрачными и не имели окраски.

Для получения образцов 4-BrBP использовался материал с заводским номиналом “чистый” завода химреактивов, г. Львов, Украина. Материал был очищен двумя последовательными градиентными сублимациями. Strzhemechny *et al.* показали [24], что 4-BrBP способен кристаллизоваться в виде двух полиморфных модификаций (моноклинный и триклинный) (см. раздел 1.4). Как оказалось, использование метода градиентной сублимации приводит к росту только моноклинного полиморфа. Ампула, используемая для сублимации, длиной приблизительно 70 см, на протяжении всего процесса очистки откачивалась форвакуумным насосом до давления $\sim 10^{-2}$ мм рт. ст. Градиент температуры между нагретым и охлажденным концами ампулы, в которой находился материал, составлял $\sim 65^\circ$. Получаемые образцы были прозрачными поликристаллами с типичными размерами $(0,2 - 0,3) \times (0,3 - 0,5) \times (0,5 - 1)$ мм³. Образцы триклинного полиморфа выращивались [24] модифицированным методом Бриджмена-Стокбаргера. В этом методе ампула, содержащая вещество, имела спиральный капилляр на конце для получения зародыша кристалла, откачивалась до давления $\sim 10^{-2}$ мм рт. ст. и запаивалась. Ампула через зону кристаллизации перемещалась со скоростью 0,3 мм/ч. Образцы, полученные этим методом, представляли собой прозрачные монокристаллические пластины с размерами $5 \times 3 \times 2$ мм³.

Для получения кристаллов 3-BrBP использовался материал фирмы Aldrich в виде порошка чистотой 98%, который подвергался двум последовательным сублимационным очисткам. Метод очистки был таким же, как и для 4-BrBP. Образцы, полученные в результате сублимации, были поликристаллическими со средними размерами преимущественно $0,5 \times 0,5 \times 0,5$ мм³. Более детально морфология и структура образца описана в разделе 5.1. Попытки вырастить объемный кристалл методом Бриджмена или из раствора с различными растворителями не дали положительного результата.

2.2. Методика измерения интегральных спектров флуоресценции

На рис. 2.1 представлена схема установки, предназначенной для исследования спектров люминесценции в видимой области спектра 340 – 650 нм ($\sim 29400 - 15400 \text{ см}^{-1}$) и интервале температур 1,5 – 300 К [18, 39]. Все измеренные спектры флуоресценции, интегральные и время-разрешенные, скорректированы на спектральную чувствительность всей установки. Установка собрана на базе светосильного двойного монохроматора ДФС – 12 (6) с обратной линейной дисперсией на выходной щели 5,2 Å/мм. Кинематическая схема спектрального прибора была модифицирована. Вместо электродвигателя непрерывного вращения для поворота блока дифракционных решеток был установлен шаговый двигатель ШД – 5. Это позволило применить для управления разверткой спектра вычислительный комплекс КАМАК – РС (8, 9). Для исследований использовалось два оптических криостата типа Р – 46 и Р – 54, разработанных во ФТИНТ НАН Украины. Первый, гелиевый криостат (тип Р – 46), использовался для экспериментов в области температур 1,5 – 4,2 К. Вторым, гелиевый криостат (тип Р – 54), использовался для диапазона температур от 5 до 300 К. Флуоресценция исследуемого образца, помещенного в криостат, возбуждалась импульсным азотным лазером ЛГИ – 21 (1) с длиной волны излучения 337 нм, длительностью импульса 10 нс, импульсной мощностью 3,5 кВт и частотой повторения импульсов до 100 Гц. Приемником излучения образца служил фотоэлектронный умножитель ФЭУ – 106 (7), работающий в режиме счета фотонов, который был откалиброван по спектральной чувствительности. При работе ФЭУ в режиме счета фотонов регистрируются и подсчитываются отдельные импульсы тока, снятые с анода ФЭУ, обусловленные попаданием на фотокатод отдельных фотонов. В этом случае система регистрации люминесценции работает вблизи теоретического предела чувствительности ФЭУ [40]. Помимо увеличения чувствительности ФЭУ, по сравнению с токовым режимом, повышается стабильность системы регистрации, поскольку ФЭУ

работает при постоянном высоком напряжении и небольшие изменения не приводят к значительным изменениям счета. Сигнал с ФЭУ поступает в усилитель-дискриминатор, где преобразуется в ТТЛ уровень (транзисторно-транзисторная логика), а затем поступает в счетчик импульсов расположенный в крейте КАМАК (8).

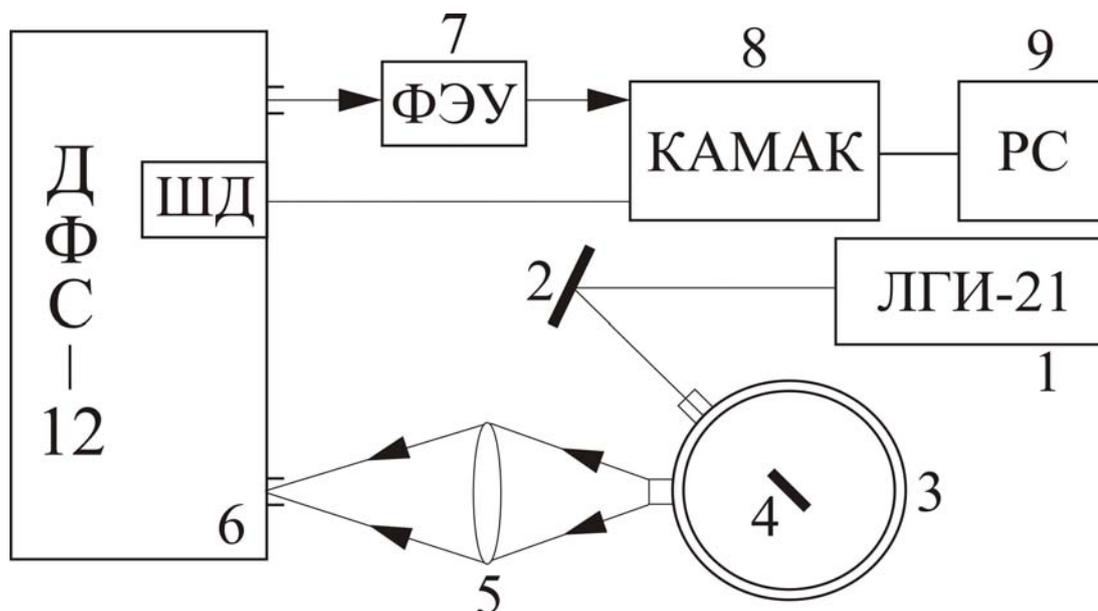


Рис. 2.1. Установка для регистрации спектров флуоресценции при низких температурах: 1 – импульсный азотный лазер ЛГИ-21; 2 – плоское поворотное зеркало; 3 – оптический криостат; 4 – исследуемый образец; 5 – линза; 6 – спектрометр ДФС-12 (ШД – шаговый двигатель); 7 – фотоэлектронный умножитель ФЭУ-106; 8 – крейт КАМАК; 9 – персональный компьютер.

Измерение для заданной температуры образца происходит следующим образом. Программно задается интервал измеряемого спектрального диапазона, шаг изменения спектрального диапазона и время накопления полезного сигнала. После установки дифракционной решетки ДФС – 12 в начальное положение шаговым двигателем (ШД) счетчик считывает импульсы с ФЭУ за заданное время накопления. По истечению этого времени происходит считывание результатов счета и соответствующей длины волны в память компьютера, далее происходит

поворот дифракционной решетки ДФС (на шаг изменения спектрального диапазона), после чего процедура повторяется.

Для получения температуры в области 1,5 – 4,2 К использовался оптический гелиевый трехконный криостат, в котором исследуемый образец находился в жидком гелии. Необходимая температура достигалась откачкой паров гелия, которая производится отдельным форвакуумным насосом с нужной скоростью откачки. Для определения температуры использовались таблицы упругости насыщенных паров гелия, давление которых в криостате измерялось ртутным манометром.

Для диапазона температур 5 – 300 К использовался оптический гелиевый четырехконный криостат. Образец в криостате находился в парах гелия. Регулировка температуры осуществлялась варьированием тока в нагревательном элементе, расположенным на штоке образца. Стабилизация температуры производилась с помощью электронного терморегулятора ТР – 4. Принцип действия ТР-4 основан на преобразовании сигнала, снимаемого с датчика температуры, в импульсы электрической энергии, которые подводятся к электрическому нагревателю. Датчик является плечом моста, образованного магазином прецизионных сопротивлений. Питание моста осуществляется от стабилизатора постоянного тока. Напряжение разбаланса с диагоналей моста поступает на интегрирующий усилитель. Сигнал с усилителя управляет работой тиристора, который является регулирующим элементом нагревателя. Мощность и длительность электрического импульса подаваемого тиристором на нагреватель определяется величиной разбаланса моста. В качестве датчика и термометра использовались угольные сопротивления типа ТВО мощностью 0,125 Вт, которые, как показано в работе [41], пригодны для работы в интервале температур от 4,2 К до 450 К. Зависимость сопротивления ТВО от температуры описывается калибровочной формулой для резисторов Аллен-Бредли, имеющей вид:

$$\ln R = K_1 + K_2 \left(\frac{\ln R}{T} \right)^n, \quad (2.1)$$

где R – сопротивление, T – температура, K_1 , K_2 , n – подбираемые неизвестные коэффициенты. В работе [41] установлено, что для сопротивлений ТВО $n = 0,4$; для R (при комнатной температуре) равного 850 Ом коэффициенты K_1 и K_2 равны, соответственно, 6,6 и 1,108. Для других номиналов сопротивлений требуется дополнительная градуировка, т. е. определение величины R при двух значениях температуры для определения неизвестных параметров K_1 , K_2 уравнения (2.1). Контроль температуры образца также осуществляется с помощью сопротивления ТВО, величина которого измерялась цифровым вольтметром В7-23, связанным с входным регистром системы КАМАК, и постоянно выводилась на дисплей компьютера во время эксперимента. При использовании криостата для диапазона температур 5 – 300 К температура образца стабилизировалась с точностью ± 1 К.

2.3. Методика измерения время-разрешенных спектров флуоресценции

Для измерения время-разрешённых спектров флуоресценции применялся метод, основанный на стробировании по входу набора счетчиков импульсами заданной длительности и периодом. Схема установки для измерения время-разрешённых спектров представлена на рис. 2.2. Схематическое отображение принципа этого метода показано на рис. 2.3. Сигнал фотоприемника флуоресценции ФЭУ-106 (8) одновременно подавался на входы всех счетчиков (на рис. 2.2 9, 10 – 1й и 16й счетчики соответственно), которые открываются только на время, определяемое длительностью стробирующего импульса. Для получения этих импульсов использовался кварцевый генератор Г5-60 с прецизионными периодом повторения и длительностью прямоугольных импульсов, работающий в непрерывном режиме. Сигнал с генератора Г5-60 подавался на вход распределителя импульсов (11), на выходе которого формировались импульсы для запуска азотного лазера ЛГИ-21 (1) и серия прямоугольных импульсов для деблокирующего стробирования входов

Точность установки этих импульсов составляла ± 10 нс. Счетчики, используемые в наших экспериментах, предназначены для счета импульсов TTL уровня и содержат по четыре 16 – разрядных двоичных счетчиков с максимальной рабочей частотой 15 МГц. Интенсивность световых импульсов, падающих на фотокатод фотоумножителя ФЭУ-106, не превышала 5000 имп/с, что соответствует линейному диапазону одноэлектронного режима измерения. Достижение необходимой температуры осуществлялось способами, описанными в разделе 2.2.

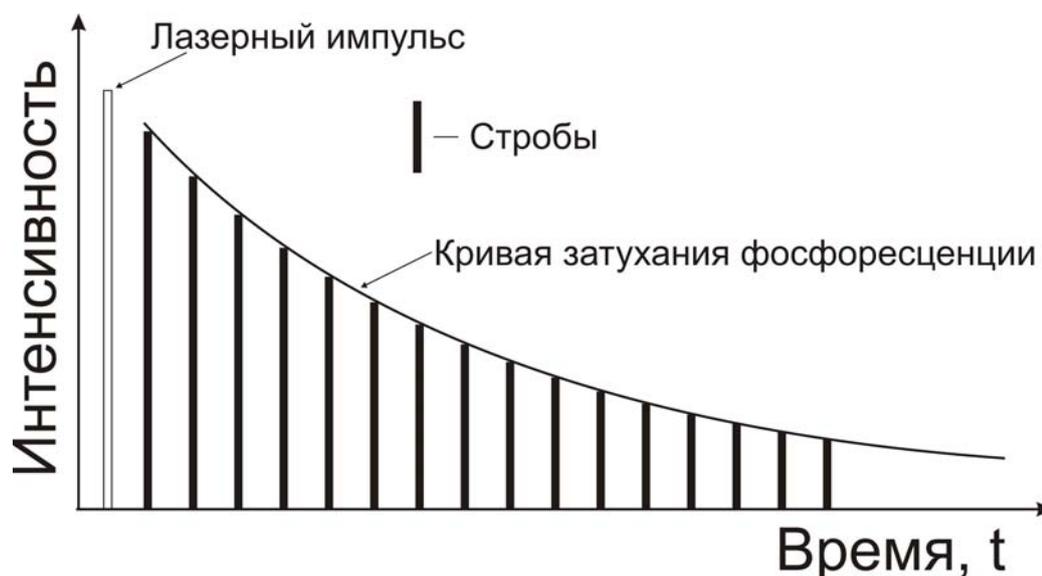


Рис. 2.3. Схематическое отображения принципа измерения время-разрешенных спектров.

2.4. Методика измерения спектров поглощения

Установка для исследования спектров поглощения в диапазоне частот 50000 – 12500 см^{-1} и широком интервале температур (5 – 300 К), создана на основе регистрирующего спектрофотометра SPECORD UV VIS (см. рис. 2.4). Прибор SPECORD UV VIS представляет собой регистрирующий двухлучевой спектрофотометр для измерения поглощения в ультрафиолетовой “UV” и видимой “VIS” областях спектра. Он служит для регистрации коэффициента пропускания.

Спектрофотометр оснащен двумя источниками излучения: дейтериевой лампой (2) с диапазоном излучения от 54000 см^{-1} до 28000 см^{-1} и лампой накаливания (1), применяемой для видимого диапазона частот от 30500 см^{-1} до 12500 см^{-1} . Смена диапазона измерения осуществляется путем автоматического включения плоского зеркала (3) в ход лучей во время перехода от ультрафиолетового диапазона к видимому.

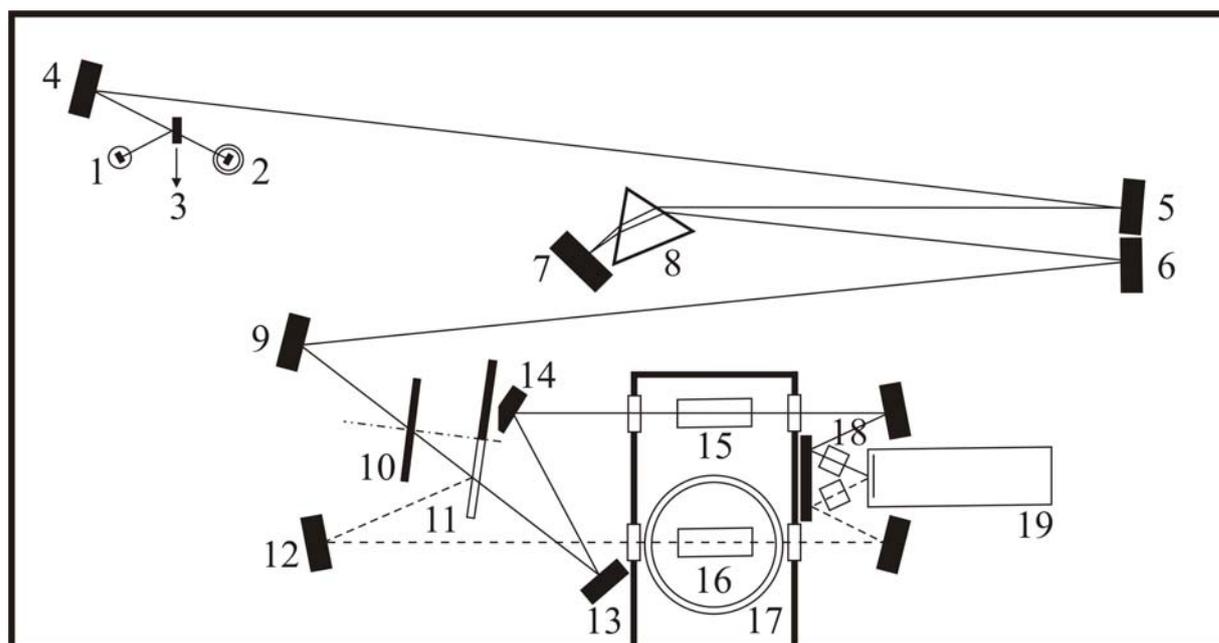


Рис. 2.4. Оптическая схема установки на основе спектрофотометра SPECORD UV VIS: 1 – лампа накаливания; 2 – дейтериевая лампа; 3, 4, 5, 6, 7, 9, 12, 13, 14 – зеркала различных видов (плоские, сферические и т.п.); 8 – призма из синтетического кварца; 10 – диск модулятора; 11 – вращающееся зеркало (модулятор); 15 – эталонный образец; 16 – исследуемый образец; 17 – криостат; 18 – кюветы для рассеивающих образцов; 19 – фотоэлектронный умножитель.

Дисперсионным элементом, который выделяет из непрерывного спектра источника излучения необходимый для измерения монохроматический свет, является призма (8), изготовленная из синтетического кварца. Выделенный монохроматический свет, отражаясь от зеркала (9), попадает в плоскость

вращающегося диска модулятора (10), преобразующий постоянный поток света в прерывистый с частотой 400 Гц. Этот прерывистый световой поток попеременно направляется вращающимся полукруглым зеркалом (11) по оптическим каналам измерения и сравнения. Пучок измерения проходит через исследуемый образец (16), в то время как пучок сравнения через эталонный образец (15). На детектор излучения (фотоэлектронный умножитель (19)) попеременно падают соответственно световые пучки сравнения и измерения. Коэффициент чистого пропускания представляет собой отношение между прошедшим через образец световым потоком Φ_e и падающим на него световым потоком Φ_i : $T = \Phi_e / \Phi_i$. При практическом осуществлении измерений величины Φ_e и Φ_i соответствуют потокам монохроматического света, прошедшим через образец и эталон. Для исследования рассеивающих (мутных) образцов предусмотрены два дополнительных гнезда для кювет (18) непосредственно перед катодом фотоэлектронного умножителя.

Для возможности измерения спектров поглощения в интервале температур от 5 К до 300 К SPECORD был оснащен модернизированным оптическим гелиевым криостатом типа Р – 54 (17). Кроме того, была предусмотрена связь спектрофотометра с компьютером для автоматизации измерений.

2.5. Выводы к главе 2

В настоящем разделе детально описаны методики, использовавшиеся автором для приготовления образцов и их изучения с помощью трех оптических методов, а именно, регистрация интегральных спектров флуоресценции, время-разрешенных спектров флуоресценции в микросекундном диапазоне и спектров поглощения.

Следует отметить, что часть экспериментальных и расчетных данных была получена в результате творческого сотрудничества с другими научными группами. В частности, соавторами по совместным исследованиям являются

следующие ученые. С.Г. Степаньян (ФТИНТ НАН Украины, г. Харьков) проводил расчеты энергии и конформаций молекулы 2-BrBP для трех ее состояний S_0 , S_1 и T_1 . Время-разрешенные спектры кристалла 2-BrBP в наносекундном диапазоне были получены Ю.П. Пирятинским (Институт физики НАН Украины, г. Киев). Спектры возбуждения 2-BrBP в совместной публикации [15] были получены В.И. Мельником (Институт физики НАН Украины, г. Киев). Данные по теплопроводности полиморфов 4-BrBP в широкой области температур были измерены А. Ежовским (Институт низких температур и структурных исследований ПАН, г. Вроцлав), а также А.И. Кривчиковым и Ю.В. Горбатенко (ФТИНТ НАН Украины, г. Харьков). Структура кристаллов 3-BrBP была определена совместно с группой ученых во главе с В.Н. Баумером из Института монокристаллов НАН Украины (г. Харьков).

ГЛАВА 3. ПАРА-БРОМБЕНЗОФЕНОН (4-БРОМБЕНЗОФЕНОН)

Из всех трех моно-бромзамещенных изомеров молекула 4-бромбензофенон (4-BrBP) является наиболее “протяженной” (или некомпактной). По-видимому, это обстоятельство может объяснить особенности кристаллической структуры обоих полиморфов 4-BrBP, которая имеет ярко выраженную анизотропию [24]. В этом отношении кристалл 2-BrBP, в котором наблюдаются резкие спектроскопические особенности (см. главы 1.3 и 4), является в высокой степени почти изотропным [26]. Молекулы в кристалле 4-BrBP достаточно стабильны (слабо подвержены изменению конформации при возбуждении), и спектры фосфоресценции претерпевают лишь небольшие смещения при повышении температуры от гелиевой до комнатной. Тем не менее, именно в кристаллах 4-BrBP удалось найти яркие новые эффекты, которые и описываются в этой главе.

3.1. Интегральные спектры фосфоресценции полиморфов 4-бромбензофенона

Интегральные спектры фосфоресценции полиморфов (M-форма и T-форма, см. раздел 1.4) пара-бромбензофенона в зависимости от температуры очень схожи с таковыми для незамещенного бензофенона (см. рис. 1.7, раздел 1.2) и при комнатной температуре [42] носят мономерный характер (см. рис. 3.1).

Отличительной особенностью спектров при комнатной температуре является наличие мономерной серии перекрывающихся колебательных полос моды сжатия-растяжения C=O группы (расстояние между соседними максимумами полос $\approx 1495 \text{ см}^{-1}$). Как и в незамещенном бензофеноне, фосфоресценция полиморфов 4-BrBP соответствует электронным переходам с триплетного уровня $\pi\pi^*$ - типа, поэтому в спектрах фосфоресценции наиболее сильно проявляются колебания карбонильной группы (C=O). Спектральные положения колебательных полос для обоих полиморфов практически совпадают,

наблюдаются лишь небольшие различия в относительных интенсивностях некоторых полос. Наибольшая интенсивность в спектрах фосфоресценции соответствует $0 \rightarrow 1$ колебательному переходу, так же как и в незамещенном бензофеноне (см. раздел 1.2).

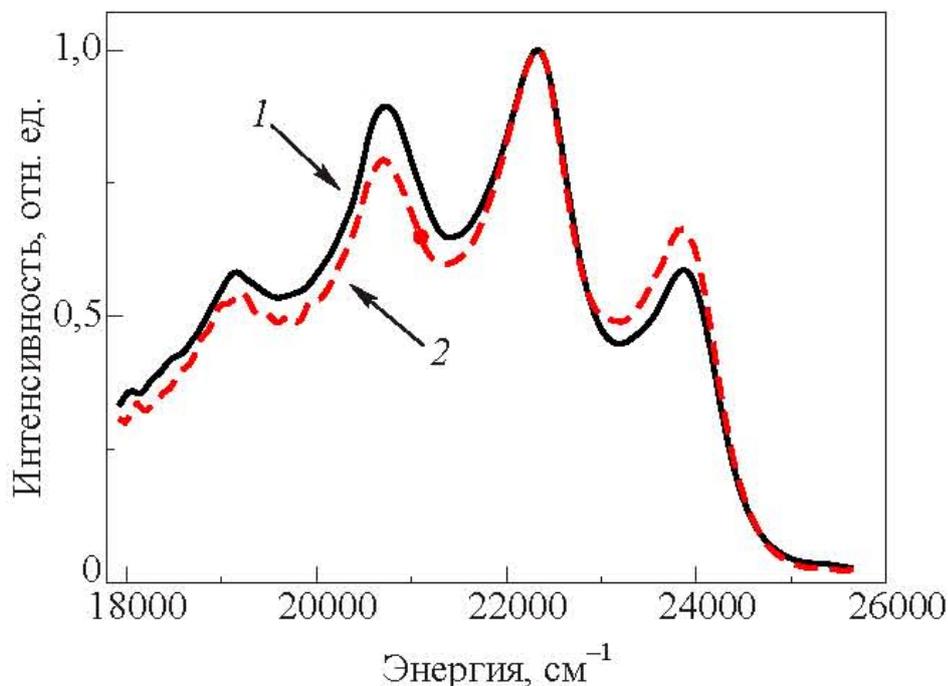


Рис. 3.1. Интегральные спектры фосфоресценции полиморфов 4-BrVP при комнатной температуре ($T = 293$ К) [42]. 1 – М-форма, 2 – Т-форма. Спектры нормированы на собственное максимальное значение интенсивности.

Спектр синглет-синглетного поглощения М-формы при комнатной температуре (рис. 3.2) представляет собой серию перекрывающихся колебательных полос С=О группы с расстоянием между соседними максимумами полос приблизительно 1120 см^{-1} . Таким образом, частота колебаний карбонильной группы молекулы 4-BrVP в кристалле М-формы в состоянии S_1 меньше на 375 см^{-1} по сравнению с основным состоянием. Такое изменение частоты колебаний свидетельствует о том, что жесткость связи С=О в состоянии S_0 больше, чем в состоянии S_1 . Для Т-формы при той же температуре нам удалось определить только низкоэнергетический край синглет-синглетного поглощения, но не удалось получить колебательные повторения с хорошим разрешением,

потому как из имеющихся в наличии монокристаллов не получилось создать подходящие для этого образцы (имеющие необходимую площадь поверхности и толщину).

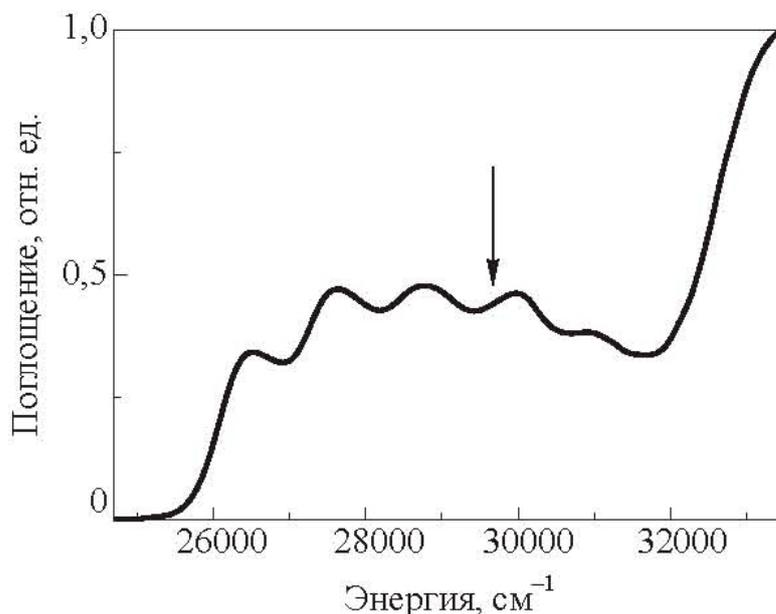


Рис. 3.2. Спектр синглет-синглетного поглощения ($S_0 \rightarrow S_1$) М-полиморфа 4-BrVP при комнатной температуре ($T = 293$ К) [42]. Стрелка указывает на частоту возбуждающего лазера, используемого при исследовании фосфоресценции. Спектр нормирован на собственное максимальное значение интенсивности.

Край синглет-синглетного поглощения Т-формы сдвинут в низкоэнергетическую область по отношению к краю спектра поглощения М-формы. Это означает, что уровень S_1 в М-форме лежит выше, чем в Т-форме. Положения максимумов колебательных полос спектра фосфоресценции и поглощения позволяют оценить энергетический интервал синглет-триплетного расщепления $E_S - E_T$, который для полиморфа М-формы оказался равным приблизительно 0,33 эВ. Для Т-формы эта разность составляет $\approx 0,29$ эВ.

Интегральные спектры фосфоресценции полиморфов 4-BrVP при температуре 77 К представлены на рис. 3.3. Спектральные положения колебательных полос обоих полиморфов, так же, как и при комнатной температуре, практически совпадают. При этом сами колебательные полосы

заметно уже по сравнению с таковыми при комнатной температуре. Спектры обоих полиморфов имеют несколько особенностей. Во-первых, спектры невозможно четко разделить на полосы $N \leftarrow 0$ с $N \leq 5$, потому что, начиная примерно с 22000 см^{-1} , они накладываются на широкую полосу, которая весьма интенсивна в триклинной форме и менее интенсивна в моноклинной.

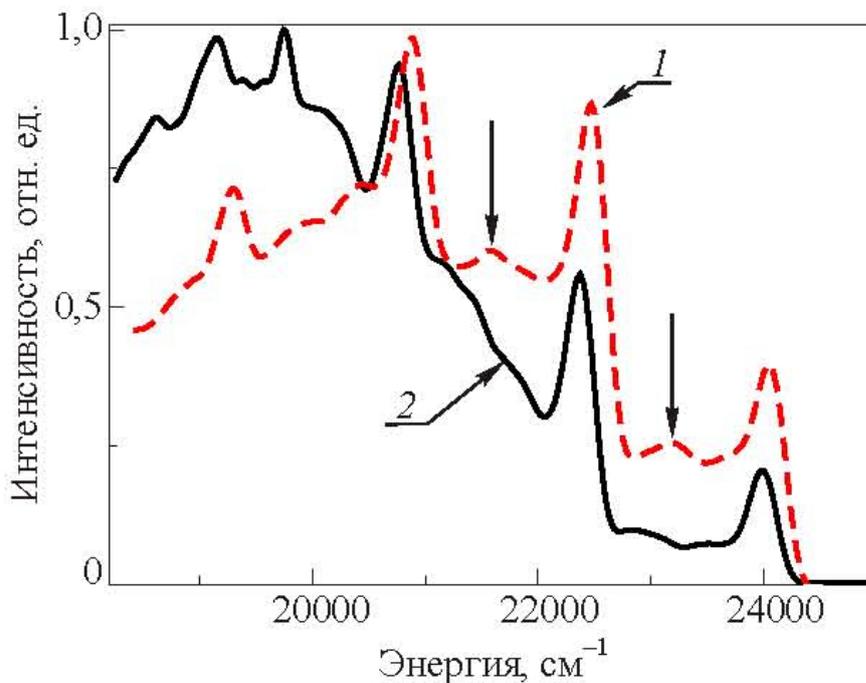


Рис. 3.3. Интегральные спектры фосфоресценции полиморфов 4-BrBP при температуре 77 К [42]. 1 – М-форма, 2 – Т-форма. Вертикальные стрелки указывают на мономерные полосы сопутствующей серии. Спектры нормированы на максимальное значение собственной интенсивности.

Во-вторых, кроме серии полос с сопутствующими фоновыми крыльями, наблюдаются слабовыраженные, почти эквидистантные полосы (две из которых отмечены на рис. 3.3 вертикальными стрелками) с максимумом первой полосы приблизительно при 23100 см^{-1} , которые можно было бы отнести к мономерной серии, происхождение которой вызывает вопросы. Наличие двух мономерных серий в спектрах фосфоресценции 2-бромбензофенона объяснялось кардинальным изменением конформации молекулы при ее возбуждении на уровень T_1 [18]. Однако соответствующие расчеты из первых принципов показали (см. обсуждение в [18]), что изолированная молекула 4-BrBP при возбуждении не

претерпевает сильного изменения конформации. Наличие двух мономерных серий при более низких температурах наблюдалась в α - и β -фазах незамещенного бензофенона [43]; предполагалось, что ее появление связано с разупорядоченными молекулами в местах дефектов решетки.

При температурах жидкого гелия обменная энергия, определяющая ширину экситонной зоны, сравнима с тепловой. Это, с одной стороны, дает возможность наблюдать полосы поглощения и излучения свободных экситонов и сопоставлять их. С другой стороны, большие времена жизни триплетных экситонов позволяют провести сравнительный анализ эффективности их транспорта.

Общий вид спектров фосфоресценции для обоих полиморфов при температуре 1,6 К приведен на рис. 3.4 в ненормированном виде.

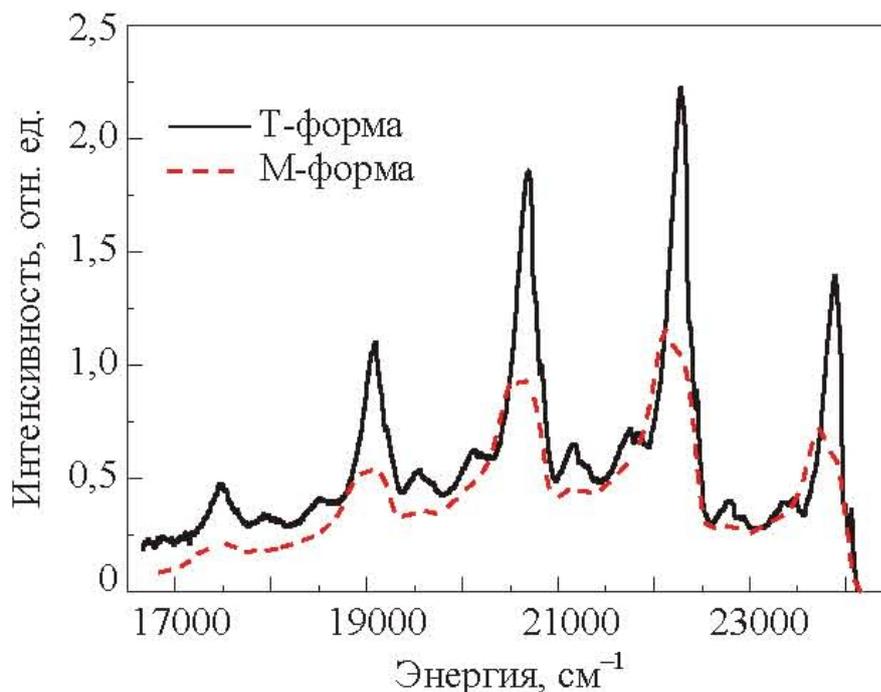


Рис. 3.4. Интегральные спектры фосфоресценции полиморфов 4-BrBP при температуре 1,6 К [42].

Главное различие этих двух спектров заключается в том, что полосы в Т-форме значительно более четко выражены и меньше уширены по сравнению с полосами моноклинной формы. На рис. 3.5 приведены участки спектров двух полиморфов

4-BrBP в районе 0-0 полосы, зарегистрированные при более высоком спектральном разрешении при температуре 1,6 К.

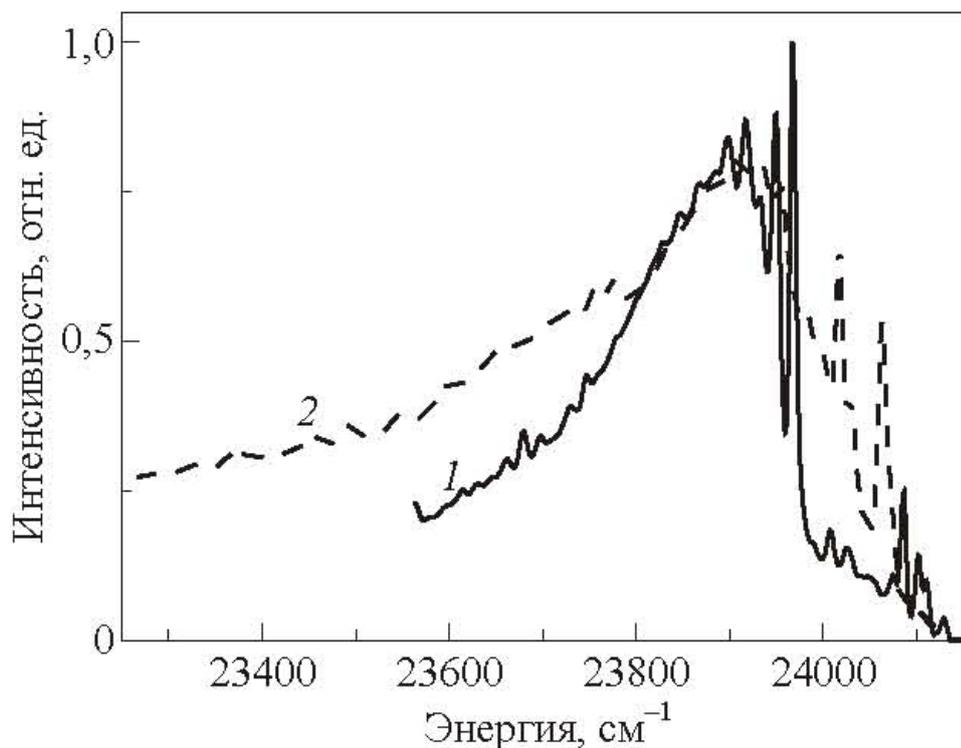


Рис. 3.5. Интегральные спектры фосфоресценции полиморфов 4-BrBP в районе 0-0 полосы при температуре 1,6 К [42]. 1 – Т-форма, 2 – М-форма. Спектры нормированы таким образом, чтобы сопоставить максимумы их фононных крыльев.

В обоих спектрах на фоне фононного крыла наблюдается экситонное свечение и свечение из ловушек. Спектр Т-формы имеет слабое фононное крыло, тогда как спектр М-формы характеризуется большим фононным крылом, которое различается по относительной интенсивности от образца к образцу. Следует отметить, что положения узких линий (см. рис. 3.6), отвечающих излучению из зоны триплетного экситона и соответствующего поглощению в ту же зону для обоих полиморфов, практически совпадают. Отметим, что экситонная полоса в М-форме значительно шире и состоит из двух компонент, которые хорошо разрешаются и в лоренцевом и в гауссовом приближении. Соотношения интенсивностей этих компонент в свечении и поглощении в М-форме противоположны. Следует также отметить, что положения полос высвечивания из

зоны триплетного экситона у двух полиморфов заметно (около 13 см^{-1}) различаются (см. рис. 3.6).

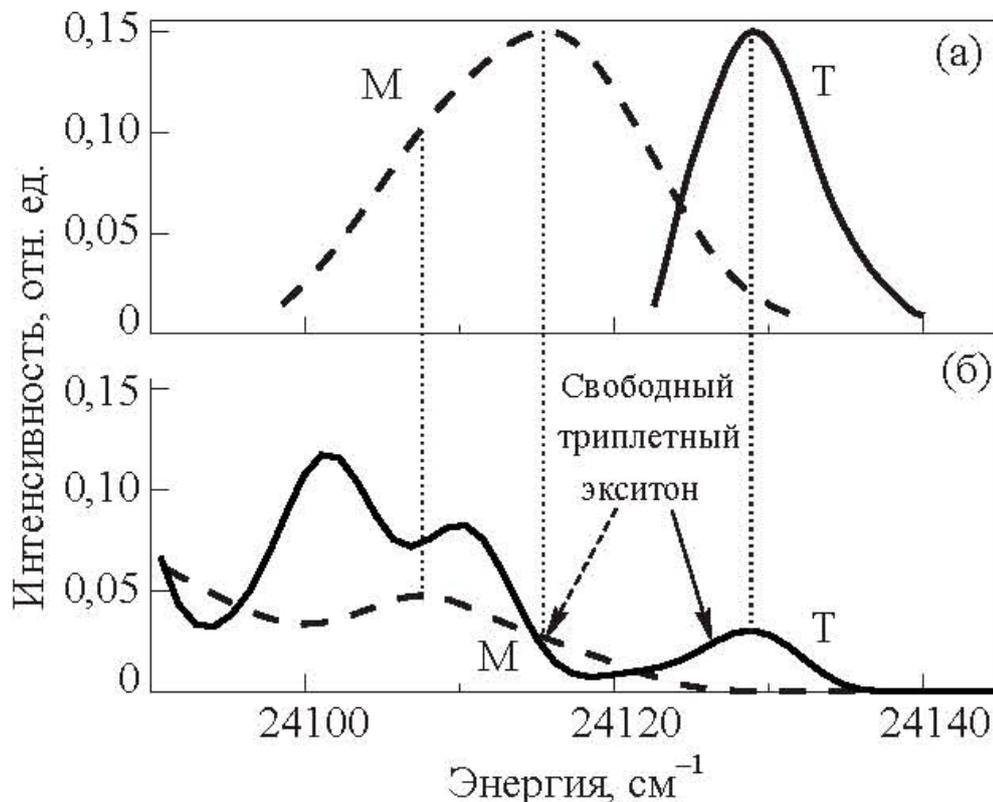


Рис. 3.6. Спектры $S_0 \rightarrow T_1$ поглощения (а) и интегральные спектры фосфоресценции (б) свободного экситона на рис. 3.5 в увеличенном масштабе (самая высокоэнергетическая часть) при температуре 1,6 К [42]. Пунктирными вертикалями обозначены центр полосы в Т-форме и двух компонент в М-форме.

3.2. Время-разрешенные спектры полиморфов 4-бромбензофенона и кинетика их затухания

Измеренные время-разрешенные спектры наглядно показывают изменение формы спектра (или полосы) со временем, а также позволят извлечь такую немаловажную характеристику, как время жизни возбужденного состояния. Время-разрешенные спектры фосфоресценции 0-0 полосы для Т-формы при комнатной температуре представлены на рис. 3.7, спектры М-формы не приведены в силу малого отличия форм полос от представленных.

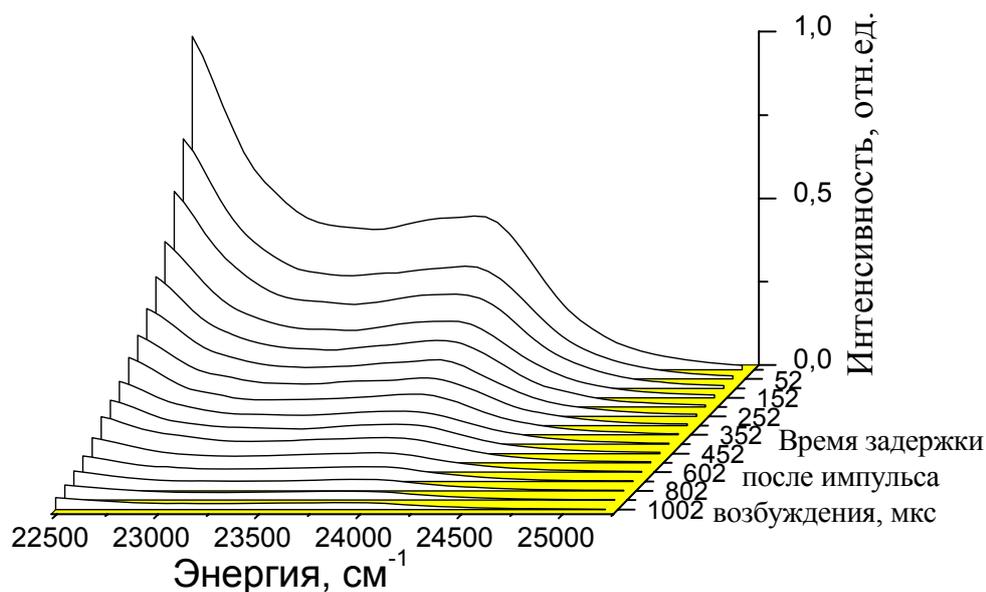


Рис. 3.7. Время-разрешенные спектры флуоресценции 4-BrBP (Т-форма, 0-0 полоса) при температуре 293 К [42]. Спектры нормированы на максимальное значение интенсивности флуоресценции, полученной с наименьшим временем задержки.

Кинетика затухания 0-0 полос в обоих полиморфах представлена на рис. 3.8. Оба набора данных аппроксимировались суммой двух экспонент. Составляющая со значительно более коротким характерным временем затухания, возможно, обязана быстрому процессу конформационной релаксации возбужденной молекулы в кристаллическом окружении (после ее электронных переходов из S_0 в S_1 и интеркомбинационной конверсии в T_1). Следует отметить, что время затухания 0-0 полосы Т-формы при комнатной температуре примерно в три раза больше времени затухания 0-0 полосы М-формы.

Аналогичные спектральные исследования для обоих полиморфов проведены при температуре образца 77 К. На рис. 3.9 приведены время-разрешенные спектры 0-0 полос для триклинного полиморфа 4-бромбензофенона. Картина для 0-0 полосы М-формы весьма сходна с изображенной для

Т-формы. Зависимость интенсивностей 0-0 полос от времени для обоих полиморфов показана на рис. 3.10.

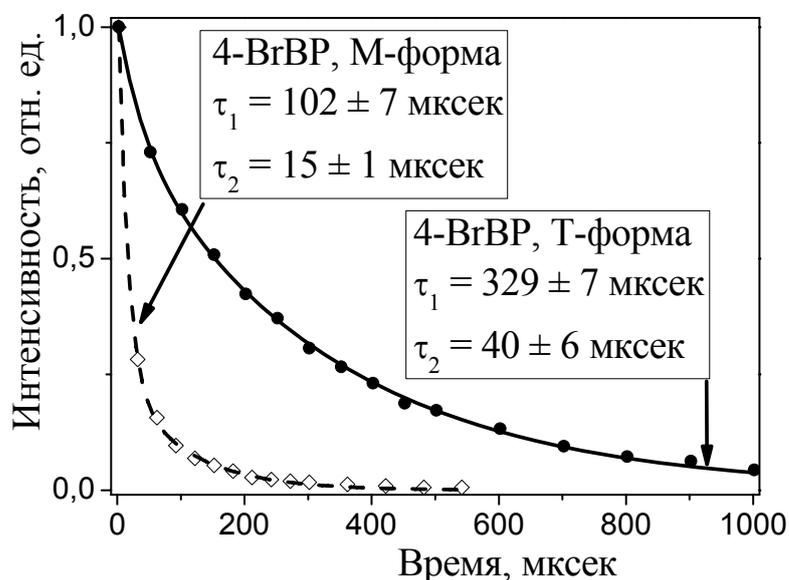


Рис. 3.8. Кинетика затухания 0-0 полосы фосфоресценции в полиморфах 4-BrBP при температуре 293 К [42].

Адекватное описание временной зависимости затухания полос, также как и при комнатной температуре, можно получить при использовании, по крайней мере, двух экспонент. По-видимому, на начальном этапе затухания происходят процессы релаксации, связанные с конформационной перестройкой молекулы в возбужденном состоянии. В отличие от комнатной температуры, времена излучательного затухания 0-0 полос фосфоресценции у двух полиморфов весьма близки: 481 мкс для М-формы и 505 мкс для Т-формы. Обращает на себя внимание, что время излучательного затухания в М-форме увеличилось примерно в 4 раза по сравнению со значением при комнатной температуре, а в Т-форме это соотношение не превышает 1,5 раза.

Анализ кинетики затухания 0-0 полосы при гелиевой температуре не корректен, поскольку большая часть высвечивания происходит из ловушек. Однако в связи с последующим анализом низкотемпературных спектров

определенный интерес представляют данные о кинетике излучения из состояний свободного экситона.

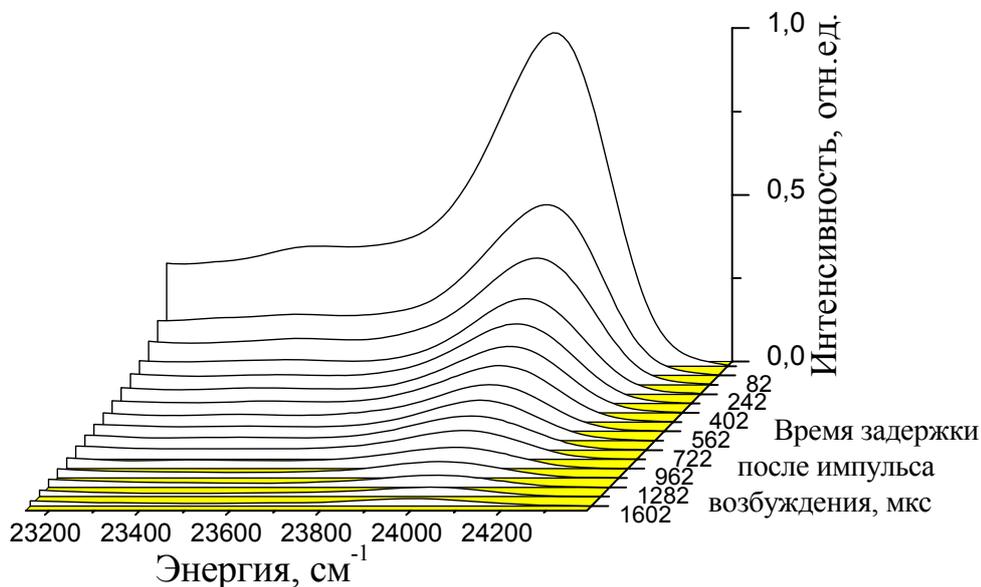


Рис. 3.9. Время-разрешенные спектры фосфоресценции 4-BrVP (Т-форма, 0-0 полоса) при температуре 77 К [42]. Спектры нормированы на максимальное значение интенсивности фосфоресценции, полученной с наименьшим временем задержки.

На рис. 3.11 приведен набор последовательных время-разрешенных спектров экситонной полосы Т-формы при температуре 1,6 К (для М-формы проделаны аналогичные измерения).

В триклинном полиморфе форма полосы свободного экситона симметрична и близка к лоренцевой, что свидетельствует о слабом электрон-фононном взаимодействии [44]. В М-формы экситонная полоса имеет структуру, составляющие которой, по-видимому, имеют различающуюся кинетику. Время затухания экситонной полосы (рис. 3.12) в триклинном полиморфе (56,2 мкс) несколько больше, чем в моноклинном (46,1 мкс).

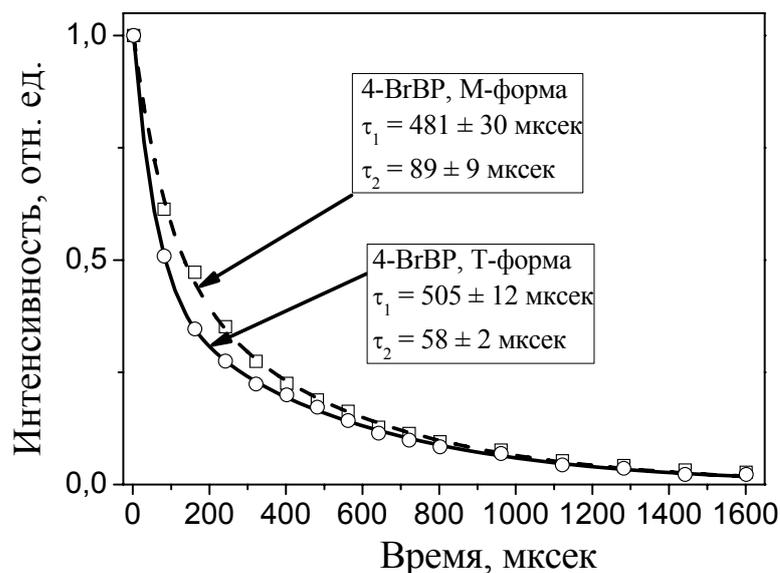


Рис. 3.10. Кинетика затухания 0-0 полос флуоресценции двух полиморфов 4-BrBP при температуре 77 К [42].

3.3. Зонная структура и транспорт триплетных экситонов в полиморфах 4-бромбензофенона

Кристаллы двух полиморфов 4-BrBP предоставляют редкую возможность провести сравнительный качественный анализ параметров диффузии триплетных экситонов [45].

На основании структурных данных [24], мы пришли к выводу, что в моноклинном полиморфе заметное туннелирование триплетных экситонов можно ожидать только в плоскости *bc* (рис. 3.14), так как здесь перекрытие орбиталей фенильных колец (π -орбиталей) и других фрагментов молекул довольно велико. В триклинном полиморфе подобная ситуация происходит в плоскости *ab* (рис. 3.13). Таким образом, с достаточной уверенностью можно утверждать, что зоны триплетных экситонов в обоих полиморфах носят двумерный характер.

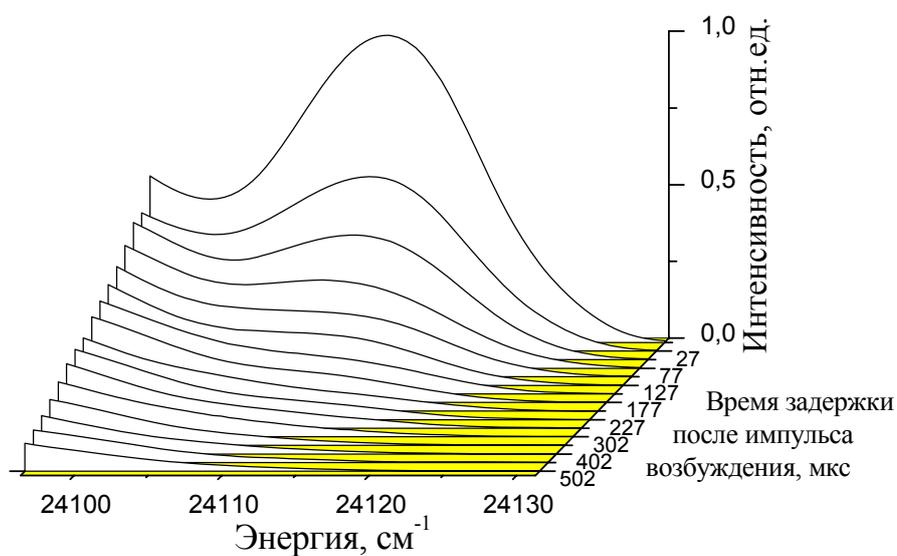


Рис. 3.11. Время-разрешенные спектры фосфоресценции в области экситонной полосы Т-формы 4-BrVP при температуре 1,6 К [42]. Спектры нормированы на максимальное значение интенсивности фосфоресценции, полученной с наименьшим временем задержки.

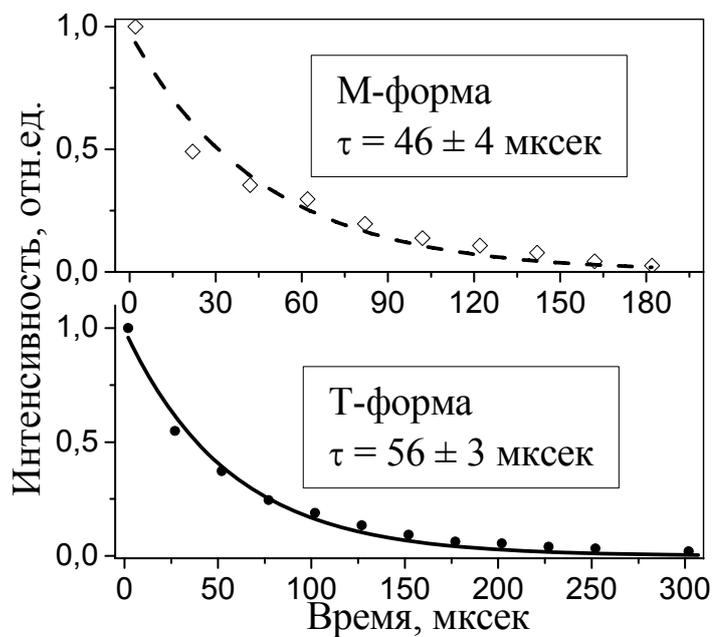


Рис. 3.12. Кинетика затухания экситонной полосы фосфоресценции в обоих полиморфах 4-BrVP при температуре 1,6 К [42].

Как следует из результатов исследований органических кристаллов, таких, как незамещенный бензофенон [46] и нафталин [47, 48], которые были подробно исследованы, один из матричных элементов в главной плоскости транспорта существенно преобладает над другими. На основании этого можно сделать вывод, что движение экситонов в этих веществах преимущественно одномерное.

Как можно увидеть из рис. 3.13, основанного на реальной структуре кристалла, в триклинном полиморфе молекулы чередуясь, складываются в слои вдоль кристаллографической оси b . В моноклинном полиморфе (рис. 3.14) чередование более сложное: молекулы вдоль оси b ориентированы таким образом, что две связи C-Br направлены в одну сторону, а две последующие – в противоположную, и т.д., то есть парами.

Для того чтобы прояснить различия в туннельной динамике триплетных экситонов в 4-BrBP, была рассмотрена упрощенная одномерная модель зоны триплетных экситонов (см. рис. 3.15).

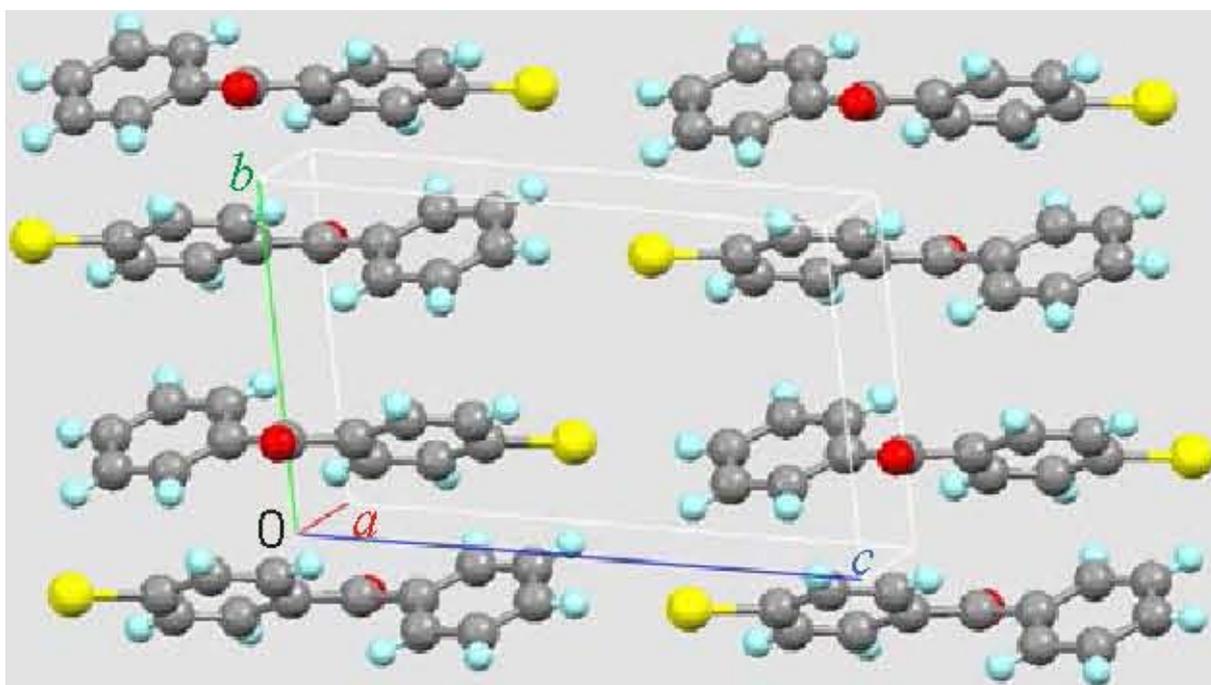


Рис. 3.13. Чередование молекул в триклинном полиморфе 4-BrBP согласно структурным данным [24] при температуре 100 К.

Хотя триплетный экситон по существу двумерная квазичастица, взаимодействие в стопках вдоль осей b в обоих полиморфах несколько превышает взаимодействие

Перенос энергии от возбужденной молекулы, находящейся в триплетном состоянии, на расстояния в несколько параметров решетки и больше (когерентный механизм переноса энергии) маловероятен за счет спиновых правил отбора, поскольку основное состояние молекул синглетное. Поэтому, преобладать будет перенос энергии связанный с перекрытием орбиталей соседних молекул (прыжковый механизм переноса энергии). Принимая во внимание, что триплетный экситон движется в сравнительно узкой зоне, его динамика может быть описана простым гамильтонианом сильной связи, где экситон может прыгать только на одну из соседних молекул. Для Т-формы имеем

$$H = J \sum_{f, \delta} \left[a_f^+ b_{f+\delta} + c.c. \right]. \quad (3.1)$$

Здесь J энергия обменного взаимодействия между молекулами с различной ориентацией связи С-Вг (направленной вправо или влево, см. рис. 3.13); δ – расстояние между соседними молекулами; a и b экситонные операторы вторичного квантования на соответственно вышеупомянутых местах (молекулах); индекс f пробегает по всем местам “вправо”, а величина $\pm \delta$ является одномерными векторами позиций двух соседних молекул. Свехобменными взаимодействиями между молекулами с одинаковой ориентацией связи С-Вг пренебрегаем. Следует подчеркнуть еще раз, что туннелирование происходит с одной молекулы на соседнюю, в которой противоположно ориентирована связь С-Вг. Пространственные Фурье преобразования операторов a и b имеют вид:

$$\begin{aligned} a_f &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_k a_k e^{ikf+i\omega t}; \\ b_f &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_k b_k e^{ikf+i\omega t}, \end{aligned} \quad (3.2)$$

фактически являются блоховскими волнами с одномерным квазиимпульсом k и энергией ω . Решая уравнение Шредингера, $H\psi = \omega\psi$, мы получаем:

$$\omega(k) = \pm 2J \cos ka / 2, \quad (3.3)$$

с $a = 2\delta$ как одномерным параметром решетки. В М-форме (рис. 3.14) чередование более сложное. Например, возьмем молекулу, вторую снизу в левой стопке. У нее есть два соседа, оба являются энантиомерами выбранной молекулы. Однако положение нижнего соседа является результатом отражения относительно средней точки между двумя молекулами, тогда как положение верхнего соседа является результатом подобного отражения и вращения на π вокруг оси. Это означает, что связи между выбранной молекулой и ее двумя соседями различны. В связи с этим возникает необходимость ввести два различных обменных взаимодействия J и J' и два различных межмолекулярных расстояния δ и δ' . Соответствующий Гамильтониан будет равен

$$H = \sum_f \left[J a_{1,f} a_{2,f+\delta}^+ + J' b_{1,f+\delta} a_{2,f+\delta+\delta'}^+ + b_{1,f+\delta+\delta'} b_{2,f-\delta'}^+ + J' a_{1,f} b_{2,f-\delta'}^+ + c.c. \right], \quad (3.4)$$

где нижний индекс является нумерацией четырех молекул в стопке на рис. 3.14. При разложении соответствующего уравнения Шредингера в блоховские волны мы приходим к законам дисперсии четырех ветвей экситонов:

$$\omega(k) = \pm \left[J^2 + J'^2 \pm \sqrt{J^4 + J'^4 + 2J^2 J'^2 \cos 2k(\delta + \delta')} \right]^{1/2}. \quad (3.5)$$

Здесь мы отметим, что конечный результат содержит сумму $\delta + \delta'$, которая является половиной пространственного периода структуры и должна быть единственной независимой переменной закона дисперсии. Для сравнения с законом дисперсии в Т-форме мы упростим случай, приняв в Ур. (3.5) $J = J'$ и $\delta + \delta' = a/2$, где a период структуры. Тогда четыре “упрощенных” закона дисперсии $\omega_s(k)$ для М-полиморфа будут равны

$$\omega_s(k) = \pm J \left[2 \pm \sqrt{2 + 2 \cos ka} \right]^{1/2}. \quad (3.6)$$

Одномерные законы дисперсии для обоих полиморфов приведены для сравнения на рисунке 3.16. Изображена только половина соответствующих ветвей для каждого из полиморфов, а именно, те, которые с “внешним” знаком плюс в уравнениях (3.3) и (3.6). Можно заметить, что ширина зоны в М-форме существенно уже, чем в Т-форме. Фотолюминесцентные исследования нафталина [49] с высоким разрешением показали, что обменное взаимодействие является довольно малым: $1,16 \text{ см}^{-1}$ для ближайших соседей и $0,63 \text{ см}^{-1}$ для следующих ближайших соседей. Точное знание частоты прыжка в смешанных (примесных) кристаллах нафталина очень поможет понять [47, 48] кроссоверы между режимами миграции триплетного экситона. Несмотря на сравнительно малую величину частоты прыжка в бензофеноне, она свидетельствует о наличии транспорта триплетных экситонов, который является вполне достаточным для доставки энергии возбуждения к различным ловушкам [50].

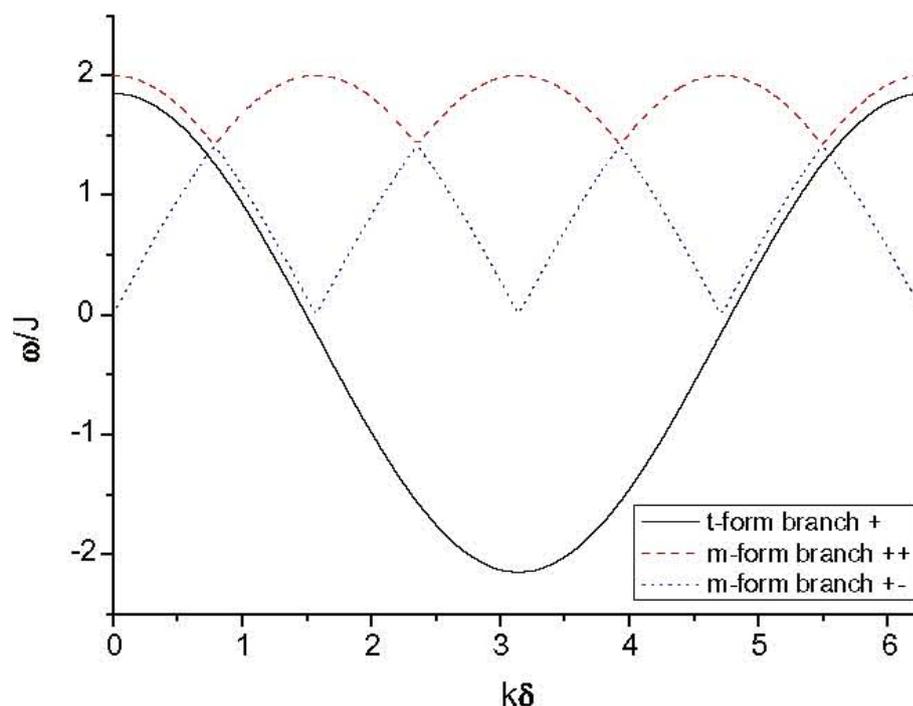


Рис. 3.16. Одномерные законы дисперсии триплетных экситонов в Т-форме (уравнение 3.3) и М-форме (уравнение 3.6) [45]. Спектр Т-формы сдвинут вниз, чтобы избежать наложения.

Типичные обменные взаимодействия (или давидовское расщепление) в других молекулярных кристаллах значительно больше. Соответствующее давидовское расщепление около 3 см^{-1} в бифениле [31] и близко к 50 см^{-1} в антрацене [51].

Довольно часто эффективность транспорта триплетных экситонов оценивают из соответствующих коэффициентов диффузии (см., например, [48, 52]), которые значительно легче измерить. Коэффициент диффузии D триплетных экситонов может быть представлен как $D \propto J^2 / \gamma$, где γ полная вероятность рассеяния на соответствующих фононах, а также статических структурных дефектах и их упругих “хвостах”. Таким образом, диффузии триплетных экситонов находятся в прямом соответствии [53, 54] с обменными взаимодействиями: $D \approx 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ в антрацене, $D \approx 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ в бифениле и $D \approx 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ в бензофеноне.

Конечно, структура обоих полиморфов 4-BrBP отличается от структуры веществ упомянутых выше. Необходимо подчеркнуть, что молекулярные формы бензофенона и его моно-бромзамещенных производных далеки от плоской, по сравнению с другими упомянутыми соединениями, например, нафталина или даже антрацена. Так как мы имеем дело с триплетными экситонами, спиновая переменная вместе с другими молекулярными переменными вносит свой вклад в вероятность экситонных прыжков.

Замещение одного водорода на бром в молекуле бензофенона вряд ли сильно изменит рассматриваемые молекулярные матричные элементы. Таким образом, можно ожидать, что соответствующий наибольший матричный элемент не будет превышать несколько десятков см^{-1} . Не принимая во внимание спиновые правила отбора можно предположить, что диффузия триплетных экситонов может также быть представлена в виде $D \propto \Delta^2 / \gamma$, где Δ энергетическая ширина экситонного закона дисперсии. Отношение коэффициента моноклинной диффузии к триклинной будет равно $D_m / D_t \approx (\Delta_m / \Delta_t)^2$. Так как отношение

ширины экситонной зоны М-формы к Т-форме приблизительно равно $\frac{1}{4}$, можно сделать вывод, что скорость транспорта триплетного экситона в М-форме должна быть меньше, чем в Т-форме.

В отличие от других температур (см. рис. 3.1 и 3.3) [8], спектры фосфоресценции при низких температурах имеют важные и значимые различия на высокоэнергетическом краю 0-0 полосы (см. рис. 3.5). Рассматривая рис. 3.5 можно заметить, что в спектре Т-формы есть “пустой участок” между 23950 см^{-1} и 24100 см^{-1} , тогда как спектр М-формы в той же области состоит из узких линий, накладывающихся на плавный склон. Это признак того, что большая часть экситонов в Т-форме достигает глубоких ловушек, тогда как большая часть триплетных экситонов М-формы излучает из ловушек меньшей глубины. Следует добавить, что морфология кристалла М-формы такова, что именно в этой форме можно ожидать бóльшей концентрации дефектов (ловушек) и бóльшей интенсивности в ловушечных полосах свечения. Такое несоответствие является дополнительным качественным соображением о более медленном транспорте триплетных экситонов в М-форме. Из приведенных выше рассуждений можно сделать вывод, что эффективность транспорта триплетных экситонов заметно выше в Т-форме, что согласуется с качественными выводами нашей простой теории. Кинетика затухания экситонной полосы дает возможность оценить эффективность переноса энергии триплетными экситонами. Используя значение времени затухания соответствующей полосы, например для Т-формы (см. рис. 3.12), равное $56 \pm 3 \text{ мкс}$, и зная характерные значения [54] $D \approx 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ для коэффициента диффузии триплетного экситона в незамещенном бензофеноне, с помощью формулы Эйнштейна для квазиодномерного движения $r^2 = 2D\tau$ получаем разумную оценку средней длины свободного пробега экситона до излучения $r \approx 335 \text{ \AA}$. Если в качестве межмолекулярного расстояния выбрать расстояние между углеродами кетона соседних молекул при 100 К ($3,487 \text{ \AA}$), то средняя длина свободного пробега составляет около 100 молекул.

3.4. Новый механизм высокотемпературного теплопереноса в молекулярных кристаллах

В идеальном кристалле при не очень высоких температурах теплопроводность определяется взаимодействием фононов друг с другом и с нерегулярностями кристаллической структуры (границами кристаллитов, дислокациями и небольшим количеством примесей, в частности, с изомерами основной молекулы). На рис. 3.17 схематически представлена зависимость теплопроводности регулярного кристалла от температуры. При самых низких температурах, когда фононов немного, теплопроводность λ зависит от температуры T степенным образом $\lambda \sim T^n$, где величина показателя n зависит от природы рассеивателя (точечные дефекты, дислокации, границы кристаллитов и др.). При повышении температуры число фононов резко увеличивается и “в игру” вступают трёхфононные процессы рассеяния, кривая $\lambda(T)$ достигает максимума, и при дальнейшем росте температуры зависимость теплопроводности от T определяется выражением $\lambda \sim 1/T$.

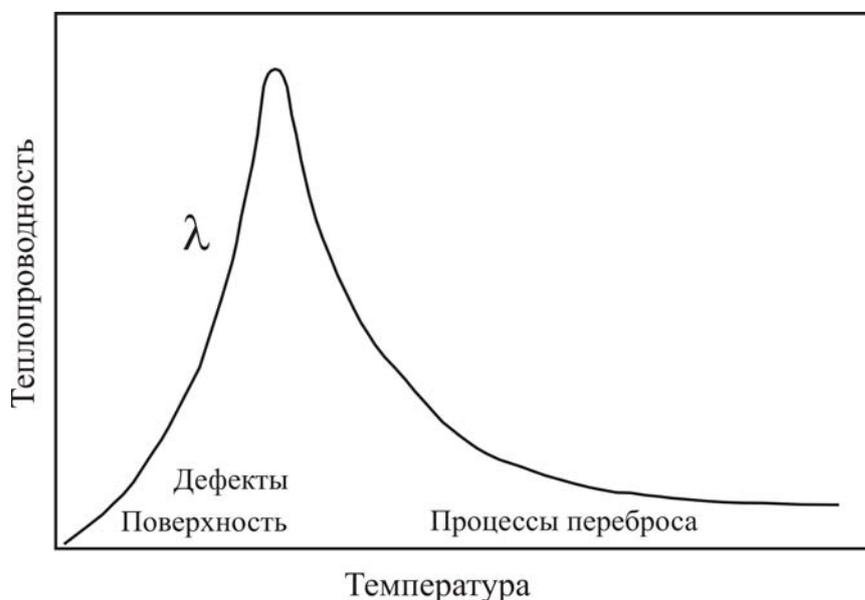


Рис. 3.17. Зависимость теплопроводности неметаллического кристалла от температуры [55].

При дальнейшем нагреве образца длина свободного пробега l уменьшается, причем перенос тепла осуществляется коротковолновыми (т.е. высокоэнергетическими) фононами. Когда их длина пробега становится сравнимой с межатомным расстоянием в кристалле, периодичность решетки перестаёт быть определяющим фактором, и длина пробега перестаёт зависеть от температуры. В результате высокотемпературная часть зависимости $\lambda(T)$ хорошо описывается выражением

$$\lambda(T) = A/T + B \quad (3.7),$$

где первое слагаемое, по-прежнему, определяется длинноволновыми фононами, относительное количество которых уменьшается с ростом температуры.

В кристаллах малой органики выражение (3.7) хорошо описывает поведение теплопроводности. При наличии беспорядка любой природы, который нарушает (почти) идеальную периодичность твёрдого тела, могут наблюдаться изменения в общей картине (рис. 3.17) поведения теплопроводности [56].

Для проверки указанных закономерностей была измерена теплопроводность достаточного крупного ($1 \times 4 \times 10 \text{ мм}^3$) монокристалла триклинной модификации 4-BrBP. Тепловой поток был направлен вдоль оси b [57]. Соответствующая зависимость $\lambda(T)$ представлена на рис. 3.18.

Неожиданным явлением, обнаруженным в этих исследованиях, было то, что выше температуры примерно 130 К появляется новое слагаемое, пропорциональное активационной экспоненте [57]. Этот факт указывает на то, что при высоких температурах вступает “в игру” какой-то термоактивированный механизм. Согласно нашим оценкам, энергия, соответствующая активации этого механизма составляет $715 \pm 50 \text{ К}$.

Соображения, которые помогли идентифицировать неизвестный механизм, сводились к следующему. Фононный спектр регулярного молекулярного кристалла занимает конечную энергетическую полосу. На эту полосу накладываются локальные внутримолекулярные вращательные и колебательные моды, которые усложняют вид плотности колебательных состояний. Могут,

однако, существовать внутримолекулярные колебательные моды, энергия которых лежит выше верхней границы фононного спектра.

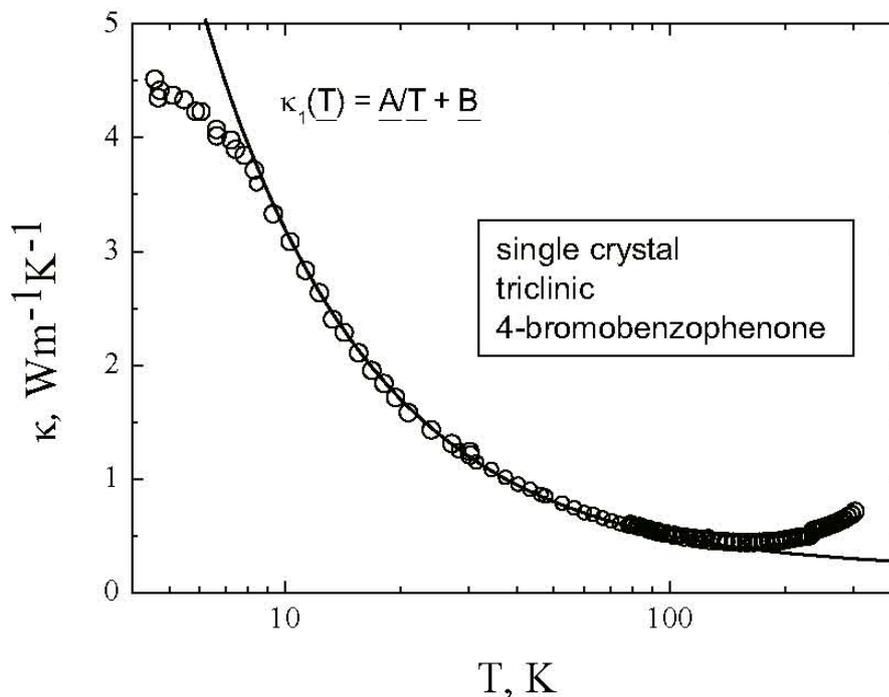


Рис. 3.18. Теплопроводность триклинного пара-бромбензофенона от температуры. Тепловой поток был направлен вдоль кристаллографической оси b [57].

Такие моды при определённых условиях могли бы добавить в выражение для теплопотока слагаемое экспоненциального вида. В молекуле 4-BrBP имеется два таких вибратора, а именно, связи C=O и C-Br. Ввиду того, что кетон C=O имеет двойную связь (с характерной энергией $1750 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ [10]), его возможный термоактивационный вклад ничтожен. Связь C-Br оказывается удовлетворяющей условию “разумной” величины энергии активации, которая в зависимости от химического соединения и от её местоположения в молекуле, составляет типичную величину от 500 К до 750 К, что вполне соответствует экспериментально наблюдаемой энергии $715 \pm 50 \text{ K}$.

Таким образом, процесс теплопереноса в кристалле 4-BrBP при высоких температурах от 130 К до плавления включает активационный механизм, который состоит в следующем. При достаточно высоких температурах появляется

возможность возбуждения локального колебания связи C-Br на какой-либо молекуле. В результате того, что имеется соответствующий резонанс с пятью (или шестью) соседями, указанное возбуждение может перемещаться по кристаллу, перенося соответствующую энергию, что дает вклад в теплоток.

Изложенные выше соображения требовали верификации, которая состояла в проведении квантово-химических расчетов спектра внутримолекулярных мод изолированной молекулы 4-BrVP. Оказалось, что в области от 550 К до 700 К имеется две локальные моды, которые, во-первых, являются в значительной степени стретч-модой связи C-Br и, во-вторых, имеют энергии, близкие к значению активационной энергии E (583 К и 674 К), определенной из данных по теплопроводности. Здесь следует отметить, что учет межмолекулярных взаимодействий в кристалле вполне может “ужесточить” связь C-Br до уровня 715 К.

Измерения теплопроводности другого (моноклинного) полиморфа 4-BrVP, который имел совсем другую морфологию (прессованный поликристалл), привели к очень близким результатам.

Измерения теплопроводности кристаллов незамещенного бензофенона, хотя и обнаружили некоторые отклонения от общепринятого поведения, все же не дали возможность выделить термоактивационное слагаемое.

Подводя итоги, можно сделать следующее заключение. Был предложен обоснованный вывод о том, что высокотемпературная теплопроводности при высоких температурах от 130 К до 320 К, кроме уже известных механизмов, определяется и новым механизмом, имеющим активационную природу, которая в конкретном случае 4-BrVP связана с энергией внутримолекулярного колебания связи C-Br, которая может мигрировать по кристаллу, тем самым определяя дополнительный вклад в теплоток.

3.5. Выводы к главе 3

К началу работы было известно, что пара-бромбензофенон образует два полиморфа. В настоящей главе проводится сравнительное исследование ряда свойств этих двух полиморфов. Характерным отличием от других двух изомеров моно-бромзамещенных бензофенона является стабильность интегральных спектров обоих полиморфов в широкой области температур от гелиевой до комнатной. Это, по всей видимости, связано с тем, что конформация молекулы при его возбуждении не изменяется катастрофически, как, например, в кристалле 2-BrBP.

В диссертации детально изучены интегральные и время-разрешенные спектры двух полиморфов 4-BrBP. Анализ показал, что все соответствующие законы затухания свечения характеризуются двумя временами релаксации, которые описывают два различных процесса: кинетику изменения конформации при возбуждении и кинетику более медленного высвечивания.

С другой стороны, структура обоих полиморфов является резко анизотропной, что приводит к существенным различиям во многих свойствах вдоль соответствующих кристаллографических направлений. В частности, было обнаружено качественные различия в спектрах фосфоресценции в области свечения триплетного экситона, который, как известно [28, 29] имеет характер зонного возбуждения. Для объяснения была предложена реалистическая модель, на основе которой были рассчитаны законы дисперсии экситонов для двух полиморфов и, исходя из положений теории [21], сделан вывод о значительно более высокой скорости миграции триплетного экситона в T-форме кристаллов 4-BrBP.

При измерении теплопроводности $\lambda(T)$ кристаллов 4-BrBP было обнаружено аномальное поведение λ при температурах выше примерно 130 К, которое проявлялось в том, что λ растет с повышением температуры, а не выходит на плато, как это наблюдается для всех других полностью

упорядоченных молекулярных кристаллов. Автором был предложен новый механизм теплопереноса в исследуемом кристалле 4-BrVP, который заключается в том, что активационным агентом, обеспечивающим, прыжковый механизм переброса возбуждений является колебательная мода связи C-Br. Характерная энергия возбуждения (около 700 см^{-1}), полученная при анализе данных по теплопроводности, весьма близка к энергиям связи C-Br в различных веществах, состоящих из молекул, содержащих эту связь.

ГЛАВА 4. ОРТО-БРОМБЕНЗОФЕНОН (2-БРОМБЕНЗОФЕНОН)

В данном разделе представлены результаты новых спектроскопических исследований кристаллического орто-бромбензофенона, целью которых является объяснение совокупности особенностей в фосфоресценции 2-BrBP. В качестве материала, позволяющего установить физические причины упомянутых особенностей, будут представлены результаты квантово-химических расчетов энергии молекулы 2-BrBP как функции торсионного угла фенильных колец в трех энергетических состояниях S_0 , S_1 и T_1 , вовлеченных в кинетику высвечивания, а также новые экспериментальные результаты по спектрам фосфоресценции с наносекундным временным разрешением.

4.1. Квантово-химические расчеты изолированной молекулы 2-бромбензофенона

Квантово-химические расчеты потенциальной энергии основного состояния S_0 изолированной молекулы 2-BrBP были впервые опубликованы ранее [14]. Принимая во внимание тот факт, что за прошедшие 10 и более лет со дня их опубликования точность таких расчетов существенно повысилась, возникла необходимость провести такие расчеты основного состояния заново. Для более четкого понимания природы видоизменения спектров фосфоресценции при изменении температуры образца потребовались подобные расчеты для первого возбужденного синглетного состояния S_1 и первого возбужденного триплетного состояния T_1 [15], так как они играют первоочередную роль в процессах излучения и поглощения света.

Потенциальная энергия молекулы 2-BrBP состояния S_0 была рассчитана в рамках методов функционала плотности DFT и MP2 (Меллера-Плессета). Энергия молекулы возбужденных состояний S_1 и T_1 рассчитывались с использованием базиса волновых функций B3LYP. На рис. 4.1 представлена зависимость,

отображающая полную энергию молекулы в ее основном состоянии как функция двугранного угла $\Phi = \text{C1-C12-C14-C15}$ (нумерация атомов согласно рис. 4.1). Также на этом рисунке отображена молекулярная конформация, соответствующая торсионному углу $\Phi \approx 60^\circ$. Согласно общепринятому упрощению, зависимость от 180° до 360° на потенциальных кривых не показывается, поскольку она является зеркальным отображением графика относительно вертикальной оси при 180° . Согласно структурным данным [14], указанный угол равновесной конформации молекулы в кристалле 2-BrBP равен $68,3^\circ$. Еще одно интересное замечание: согласно данным, опубликованным в работе [14], на кривой потенциальной энергии молекулы имеется мелкий минимум при значении торсионного угла приблизительно 120° (рис. 1.10).

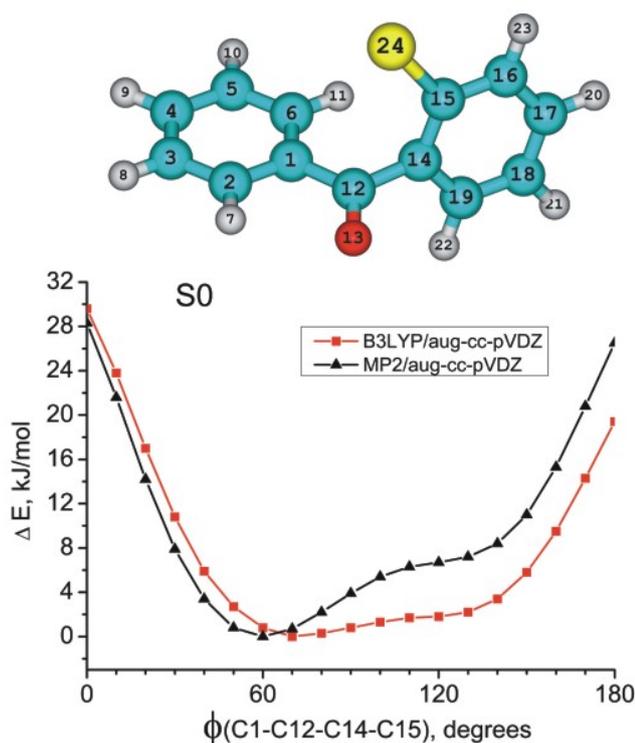


Рис. 4.1. Энергия основного состояния S_0 молекулы орто-бромбензофенона относительно двугранного угла C1-C12-C14-C15 рассчитанная двумя методами [15]. Показана молекулярная конформация в минимуме (примерно 60°).

В новых расчетных кривых потенциальной энергии этот минимум отсутствует (рис. 4.1), что может быть объяснено большим базисным набором волновых

функций, использованным в наших расчетах [15]. Тем не менее, в этих расчетах, как и проведенных ранее, существует большой интервал двугранных углов между 60° и 120° , в котором молекула может находиться с высокой вероятностью даже при низких температурах. Отсутствие на кривой двух минимумов разделенных барьером, которые присутствуют в расчетах молекулы незамещенного бензофенона [58] или даже 3-BrBP [59], является отличительной особенностью 2-BrBP и, скорее всего, причиной необычных свойств в кристаллическом состоянии. Указанное явление, которое отличает 2-BrBP среди всех других производных бензофенона можно назвать “конформационным безразличием”.

На рис. 4.2 приведена зависимость потенциальной энергии от двугранного угла для первого возбужденного синглетного состояния S_1 молекулы 2-BrBP. Здесь присутствуют три интервала (a, b и c), относящихся к различным квазистабильным конформациям.

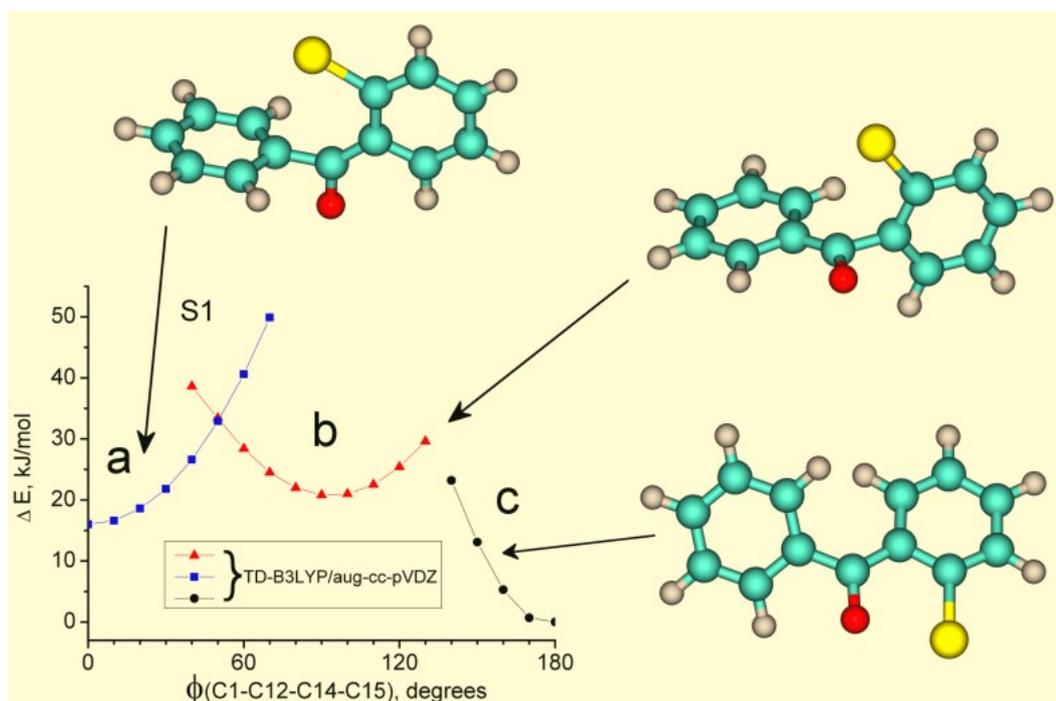


Рис. 4.2. Энергия первого возбужденного синглетного состояния S_1 молекулы орто-бромбензофенона как функция двугранного угла C1-C12-C14-C15 [15] и молекулярные конформации для минимумов (0° , 90° и 180° соответственно) трех угловых интервалов.

В угловом интервале от $\Phi \approx 40^\circ$ до $\Phi \approx 70^\circ$ присутствуют две конкурирующие конформации, обе стабильные, но отличающиеся собственной энергией и угловой зависимостью. Конформации в пределах этих трех интервалов двугранных углов существенно отличаются: в интервале *a* (между 0° и 70°) кетон C=O и связь C-Br *anti* ориентированы; в интервале *b* (между 40° и 130°) C=O и C-Br *syn* ориентированы, но сильно непараллельные; в интервале *c* (между 140° и 180°), который является энергетически предпочтительным, C=O и C-Br *syn* ориентированы. Также следует отметить, что энергия синглетного возбужденного состояния S_1 при $\Phi = 180^\circ$ ниже, чем энергия в минимум интервала *b* (при $\Phi = 90^\circ$) приблизительно на 20 кДж/моль (1755 см^{-1}), тогда как барьер между ветвями *b* и *c* составляет около 8 кДж/моль (770 см^{-1}).

Аналогичная зависимость для первого возбужденного триплетного состояния T_1 молекулы 2-BrBP как функция от угла Φ (C1-C12-C14-C15) представлена на рис. 4.3. Здесь имеются два четких минимума при 50° и 180° . Энергетический барьер, разделяющий два минимума потенциальной энергии, составляет около 8,5 кДж/моль (820 см^{-1}).

Важным фактором, определяющим эффективность переходов между тремя вышеперечисленными состояниями (S_0 , S_1 и T_1), является степень геометрического подобия конформаций. Конформация основного состояния в широком диапазоне углов Φ (см. рис. 4.1), выглядит очень схожей с конформацией ветви *b* возбужденного состояния S_1 , а также конформацией триплетного возбужденного состояния T_1 в минимуме *a* близкого к $\Phi = 50^\circ$. Что характерно, конформации состояний S_1 и T_1 очень похожи между собой (кетон C=O и связь C-Br *syn* ориентированы), но существенно отличаются от равновесной конформации основного состояния. Следует отметить, что энергии как функции двугранного угла Φ на рис. 4.1 – 4.3 даны по отношению к энергиям, которые соответствуют нижайшим значениям для соответствующих электронных состояний. Эти энергии, отсчитанные от минимума энергии основного состояния равны: $E(S_1, 180^\circ) = 1,81 \text{ эВ}$; $E(T_1, 180^\circ) = 1,66 \text{ эВ}$.

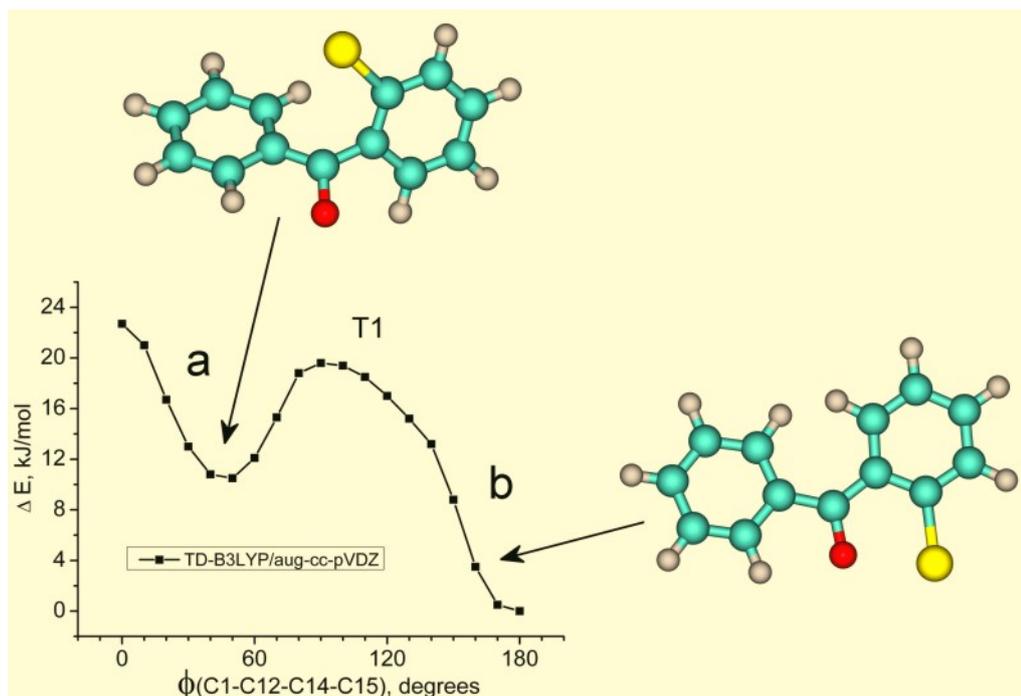


Рис. 4.3. Зависимость энергии первого возбужденного триплетного состояния T_1 молекулы орто-бромбензофенона от двугранного угла C1-C12-C14-C15 [15] и молекулярные конформации в двух ее минимумах (около 50° и 180°).

Если построить энергии S_1 и T_1 относительно энергий основного состояния для соответствующих значений двугранных углов, получим данные, представленные на рис. 4.4. Теперь очевидно, что ветвь *a* состояния S_1 едва ли имеет физический смысл, если судить из экспериментальных данных: энергии этого состояния для некоторых углов лежат даже ниже энергий триплетного состояния. Оставшийся интервал энергий для углов от 80° до 180° других двух ветвей состояния S_1 , выглядят физически разумными, и предполагает два возможных пути, как интеркомбинационной конверсии из S_1 в T_1 , так и последующего излучения из существующих минимумов состояния T_1 в состояние S_0 (см. рис. 4.3).

Приведенные выше данные теоретического расчета будут далее использованы для интерпретации как ранее опубликованных данных [14, 20], так и новых данных о время-разрешенных спектрах в наносекундном диапазоне.

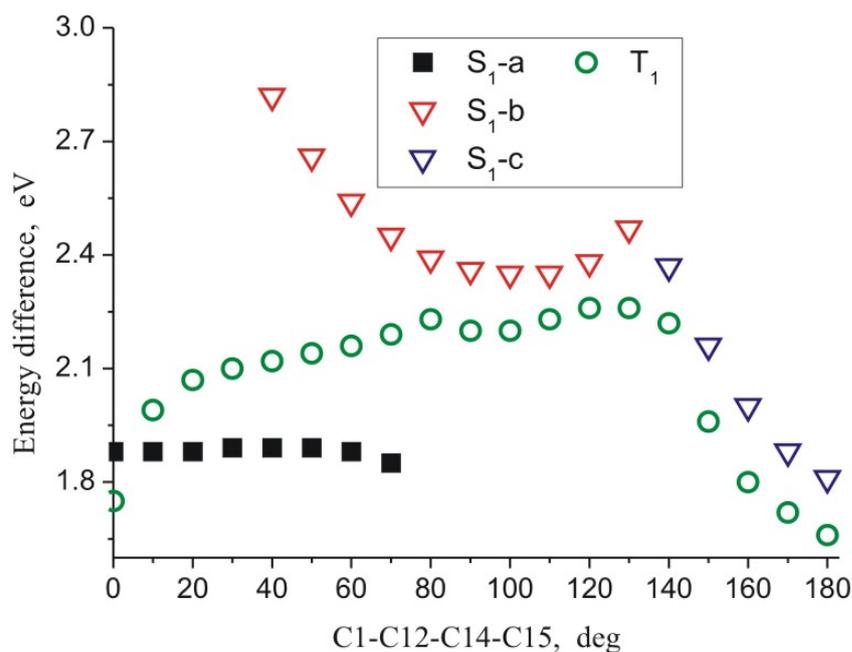


Рис. 4.4. Энергии состояний S_1 на рис. 4.2 и T_1 на рис. 4.3 отсчитанные от основного состояния S_0 на рис. 4.1 от двугранного угла Φ (C1-C12-C14-C15) [15].

Для сравнения данных расчетов приведенных в этом разделе с экспериментом следует получить оценку кристаллических поправок ко всем обсуждавшимся выше энергиям. Эти поправки обязаны взаимодействию выбранной молекулы с ее ближайшим кристаллическим окружением, которое для этой конкретной ситуации включает пять молекул [15]. Координаты молекул в кластере были построены по известным структурным данным [14]. Расчеты проведены с помощью функционала плотности M06-2X и стандартного базисного набора волновых функций aug-cc-pVDZ. При этом учитывались взаимодействия, которые игнорируют электронный обмен между выбранной молекулой и ее окружением. Полученная энергия составляет величину -114,7 кДж/моль, или 1,189 эВ. Однако следует заметить, что в этом расчете игнорировались так называемые слабые водородные связи, которые согласно структурным данным [13] в кристалле 2-BrVP весьма многочисленны.

4.2. Время-разрешенные спектры флуоресценции в наносекундном диапазоне и спектры возбуждения кристалла 2-бромбензофенона

При температуре 1,6 К интегральный спектр (см. рис. 1.13) флуоресценции кристалла орто-бромбензофенона (2-BrBP) содержит две мономерные серии полос [14]. Каждая серия состоит из пяти колебательных полос, разделенных энергией, характерной для стретч моды C=O группы. Более интенсивная мономерная серия соответствует излучению из метастабильной конформации возбужденной молекулы. Анализ данных новых DFT расчетов позволяет обосновать соответствующие предположения.

Сравнивая энергии переходов из минимумов возбужденного состояния T_1 на рис. 4.3 для двухгранных углов $\Phi = 50^\circ$ и $\Phi = 180^\circ$ в состояние S_0 при тех же углах (см. рис. 4.1), видно, что рассчитанные энергии переходов $T_1 \rightarrow S_0$ (см. рис. 4.4) составляют 2,14 эВ (17261 см^{-1}), для угла $\Phi = 50^\circ$, и 1,72 эВ (13874 см^{-1}) для углов Φ от 160° до 180° в среднем. Для интервала углов $160 - 180^\circ$ была принята во внимание крутая зависимость энергии состояния S_0 как функции от Φ вблизи угла 180° . Экспериментально наблюдаемые энергии 0-0 полос флуоресценции “синей” и “красной” серий равны 24650 см^{-1} и 23600 см^{-1} , соответственно. Видно, что энергии перехода $T_1 \rightarrow S_0$ для обеих серий, определенные из экспериментальных данных, существенно больше, чем рассчитанные. Эти относительные разности порядка $\Delta E/E_{\text{ex}} \approx 30\%$ для “синей” и 40% для “красной” 0-0 полос флуоресценции, где $\Delta E = E_{\text{ex}} - E_{\text{th}}$, а E_{ex} и E_{th} соответствующие величины, полученные из эксперимента проведенного ранее [18] и нового теоретического анализа электронных состояний [15]. Важным обстоятельством такого большого энергетического несоответствия является то, что в наших квантово-химических расчетах мы пренебрегли ролью кристаллического окружения. В процессе оптического перехода изменение молекулярной конформации с необходимостью требует преодоления энергетического барьера, связанного с кристаллическим окружением излучающей или поглощающей

молекулы. Следует отметить, что для углов $\Phi = 40 - 60^\circ$ молекулярные конформации состояний T_1 и S_1 , между которыми происходят переходы, схожи с конформациями в основном состоянии. В интервале $\Phi = 160 - 180^\circ$ конформации возбужденных состояний молекулы также схожи между собой (атом брома *суп* ориентирован относительно карбонильной группы $C=O$), но существенно отличаются от других форм этих состояний (см. рис. 4.2 и 4.3). Следовательно, есть основания полагать, что энергии этих переходов сильно влияют на перестройку кристаллического окружения после излучения (или возбуждения).

Время-разрешенные спектры с наносекундным разрешением позволяют внести ясность в понимание динамических процессов, происходящих при излучении. На рис. 4.5 представлены два спектра кристалла 2-BrBP с наносекундным временным разрешением при температуре 4,2 К, а также, для сравнения, интегральный спектр при той же температуре. На обоих спектрах можно рассмотреть колебательные мономерные полосы карбонильной группы, связанные с переходами на колебательные уровни $0 \rightarrow N$ ($N = 0, 1, 2$) основного состояния S_0 . Эти полосы, принадлежащие, по всей видимости, “синей” серии, заметно сдвинуты в красную (низкоэнергетическую) область относительно своих аналогов в интегральном спектре на величину Δ_N , которая зависит от N и равна $\Delta_0 = 599 \text{ см}^{-1}$, $\Delta_1 = 453 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta_2 = 291 \text{ см}^{-1}$. Такое положение полос в спектрах сохраняется на протяжении 3 нс между двумя измерениями, что вероятно происходит из-за относительно медленной релаксации молекулы в возбужденном состоянии. Необходимо отметить, что кристалл возбуждался азотным лазером с длиной волны 337 нм, энергия которого лежит приблизительно около третьего колебательного уровня возбужденного состояния S_1 кристалла 2-BrBP. Релаксация молекулы на нижайший колебательный уровень состояния S_1 и последующий переход в состояние T_1 , которое по энергии лежит ниже S_1 , приводит к диссипации избыточной колебательной энергии возбужденной молекулы и возможно к ее локальному разогреву.

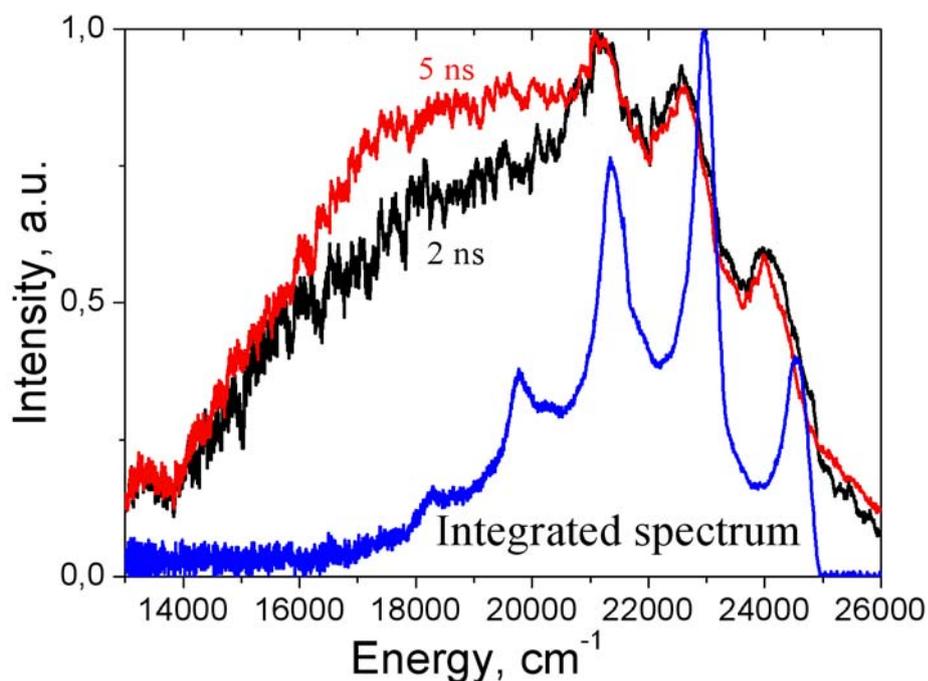


Рис. 4.5. Время-разрешенные спектры фосфоресценции 2-BrVP с временами задержки 2 и 5 нс после импульса возбуждения и интегральный спектр при температуре 4,2 К [15]. Спектры нормированы на собственное максимальное значение.

По всей видимости, такой разогрев и является причиной смещения колебательных полос, которое наблюдается при наносекундных временах задержки. Упомянутая избыточная колебательная энергия не накапливается в кристалле. Она успевает отводиться фононами к поверхности кристалла, а затем, либо жидким, либо газообразным гелием отводится от образца. Таким образом, данный образец не может быть перегрет при продолжительном облучении лазером, работающим с частотой 100 Гц. Кроме того, на спектре с задержкой в 5 нс в интервале энергий 17000 – 20000 cm^{-1} проявляется некая особенность (см. спектр с задержкой 2 нс), которая, скорее всего, соответствует излучению “красной” серии полос. Появление “красной” серии является следствием изменения конформации (преодоления энергетического барьера), что очень маловероятно при гелиевых температурах. По всей видимости, такое поведение может объясняться

упомянутым чуть выше локальным разогревом молекул, вследствие чего часть молекул все же переходят в “стабильную” (для возбужденной молекулы) конформацию.

При температуре жидкого азота (77 К) интегральный спектр фосфоресценции (см. рис. 1.13, а также, рис. 4.6) содержит практически только колебательные полосы “красной” серии. Время-разрешенный спектр орто-бромбензофенона при температуре 77 К с наименьшим временем задержки 2 нс подобен спектру с той же задержкой при 4,2 К (см. рис. 4.5 и 4.6). То есть, на начальном этапе существования возбужденной молекулы излучение происходит из “метастабильной” возбужденной конформации (содержит преимущественно “синюю” серию полос). Однако, в отличие от температуры 4,2 К, уже после 5 нс спектр сильно смещается в красную область, а интенсивность “синей” мономерной серии падает.

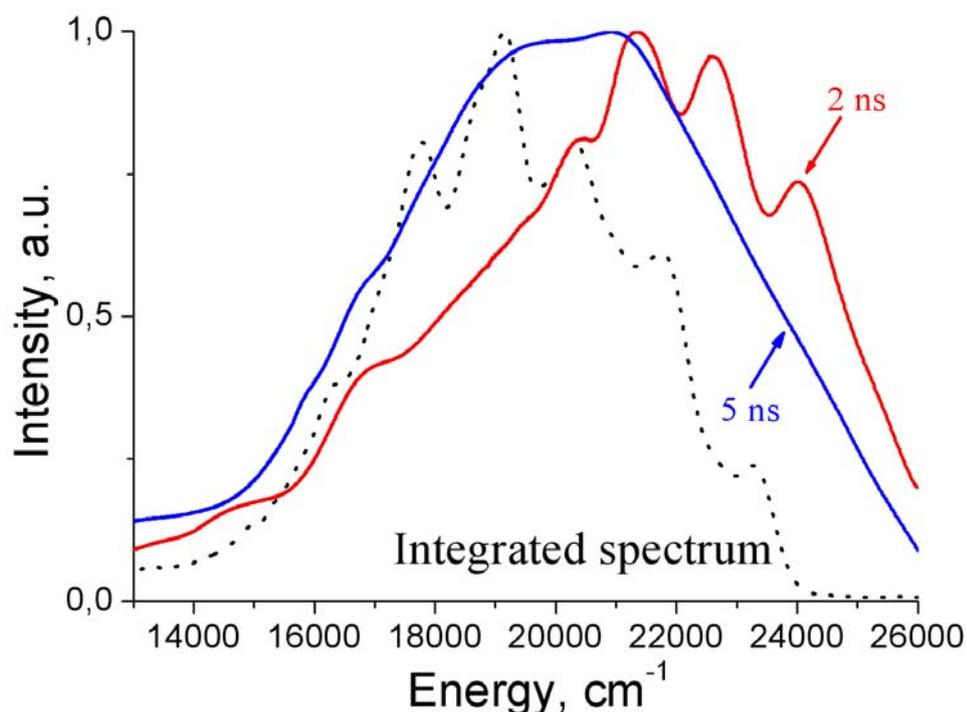


Рис. 4.6. Время-разрешенные спектры фосфоресценции 2-BrBP с временами задержки 2 и 5 нс после импульса возбуждения и интегральный спектр при температуре 77 К [15]. Спектры нормированы на собственное максимальное значение.

Спектр с задержкой 5 нс является суперпозицией “синей” и “красной” серий полос, вследствие чего выглядит бесструктурным (см. рис. 4.6). Такое поведение согласуется с анализом спектров с микросекундным разрешением при 52 К [20]. При температуре 52 К “синяя” 0-0 полоса затухает согласно временному закону с двумя временами затухания, которые различаются более, чем на порядок величины, тогда как интенсивность “красной” полосы при коротких временах задержки увеличивается, а спустя некоторый промежуток времени (несколько микросекунд) начинает затухать. Как было объяснено ранее [19], при температуре 77 К молекулы, находящиеся в “метастабильной” (для возбужденного состояния) конформации, имеют высокую вероятность преодолеть энергетический барьер и изменить свою конформацию на более энергетически выгодную (“стабильную”) для данного электронного состояния.

При комнатной температуре интегральный спектр флуоресценции кристаллического 2-бромбензофенона является излучением преимущественно из эксимерного состояния [19] (см. рис. 1.13). Как показано на рис. 4.7, все представленные время-разрешенные спектры в наносекундном диапазоне являются почти бесструктурными в широком интервале частот, а характер излучения соответствует трем типам излучения (“синему” и “красному” мономерному, а также эксимерному излучениям). Тем не менее, форма спектров сильно зависит от времени задержки после импульса возбуждения. Спектры для всех времен задержки вплоть до 20 нс в высокоэнергетической области содержат полосы (по крайней мере две явно выраженные), которые легко могут быть классифицированы как принадлежащие мономерной серии. При задержке 10 нс и более максимум излучения постепенно сдвигается в красную (низкоэнергетическую) область и приближается к очень широкой полосе, наблюдаемой в интегральном спектре. Первый спектр с задержкой 1 нс на рис. 4.7 преимущественно сдвинут в сторону высоких энергий, где при температуре жидкого гелия наблюдается свечение “синей” мономерной серии полос. Это означает, что при комнатной температуре образца на начальном этапе основная

часть излучения происходит также из метастабильной конформаций, которой этого времени не достаточно (1 нс) для релаксации в стабильную конформацию и которая при температуре 4,2 К вообще не релаксирует из-за неспособности преодолеть энергетический барьер. Следующие четыре время-разрешенных спектра демонстрируют быстрый сдвиг спектрального максимума к положению широкой эксимерной полосы.

Из данных спектров можно сделать вывод, что образование эксимера процесс достаточно быстрый, а соответствующие барьеры, преодоление которых необходимо для его образования, преодолеваются с высокой вероятностью.

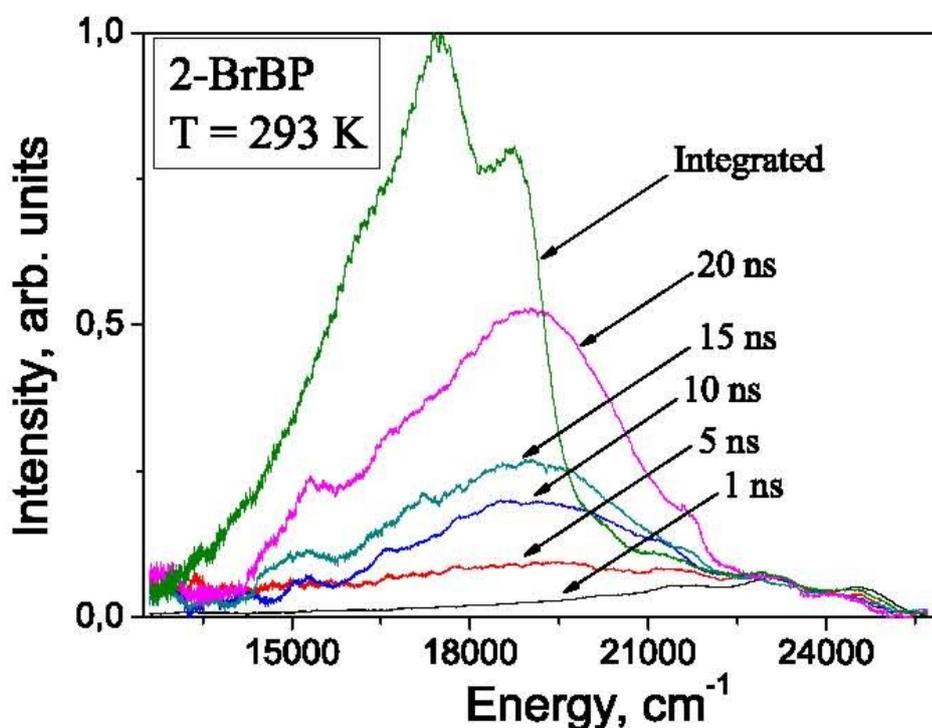


Рис. 4.7. Время-разрешенные спектры флуоресценции 2-BrBP с временами задержки 1, 5, 10, 15, 20 нс после импульса возбуждения, а также интегральный спектр при температуре 293 К [15]. Спектры нормированы на максимальное значение интенсивности своей высокоэнергетической мономерной составляющей, чтобы наглядно отобразить развитие эксимерного излучения.

Цель измерения спектров возбуждения состояла в получении информации, с помощью которой можно было бы установить соответствие между абсолютными

значениями энергии перехода $S_0 \rightarrow S_1$ и ее рассчитанными значениями с учетом кристаллического окружения выбранной молекулы.

На рис. 4.8 приведены пять спектров возбуждения, измеренные при 4,2 К для пяти фиксированных энергий излучения [15]. Положение максимума самой низкоэнергетической полосы соответствует энергии 0-0 перехода между состояниями S_0 и S_1 . Энергия этого перехода имеет значение, близкое к $E_{\text{ex}} = 27050 \text{ cm}^{-1}$ (3,35 эВ). Эту энергию следует сравнить с данными квантово-химических расчетов. Из рис. 4.1 и 4.2 следует, что два возможных перехода характеризуются энергиями 2,54 эВ (20470 cm^{-1}) и 1,88 эВ (15150 cm^{-1}), что заметно отличается от экспериментального значения E_{ex} . Энергия взаимодействия молекулы с ее окружением в кристалле (см. конец раздела 4.1) составляет около 1,19 эВ. В результате суммарная величина энергии молекулы (внутренняя + энергия взаимодействия с окружением) составляет $2,54 + 1,19 = 3,73$ эВ, что близко к величине энергии $E_{\text{ex}} \approx 3,35$ эВ.

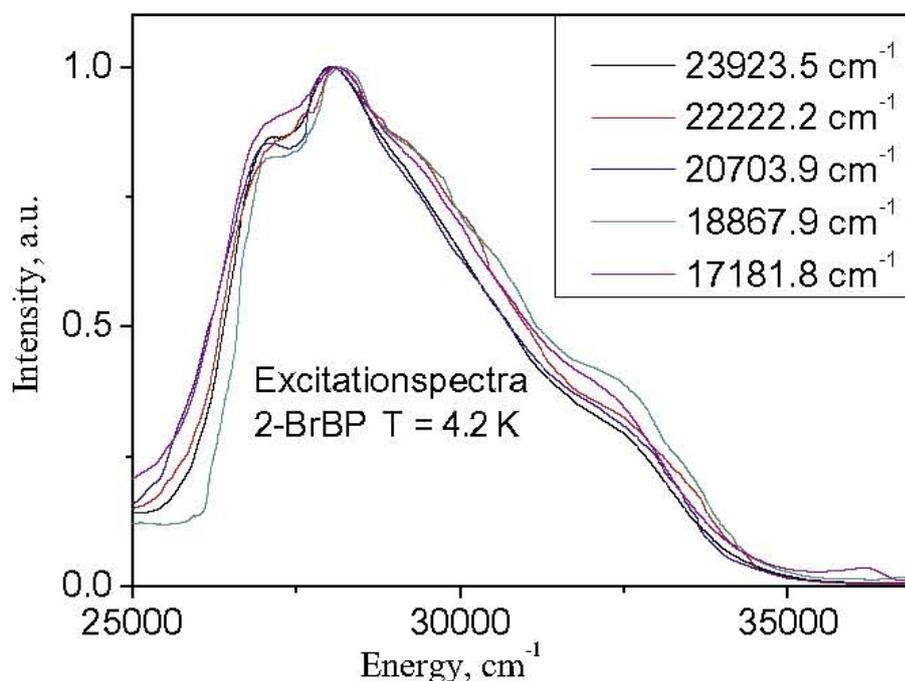


Рис. 4.8. Пять спектров возбуждения измеренных при температуре 4,2 К [15]. Значения энергии в верхнем правом углу соответствуют регистрируемой энергии излучения. Спектры нормированы на собственное максимальное значение интенсивности.

4.3. Сценарий поведения спектров флуоресценции кристалла 2-бромбензофенона согласно данным DFT расчетов

Анализ полученных зависимостей потенциальной энергии молекулы орто-бромбензофенона (2-BrBP) от двугранного угла Φ (C1-C12-C14-C15) для трех ее состояний (см. рис. 4.1 – 4.3) позволяет представить качественное объяснение видоизменения спектров с температурой и подтвердить часть предположений, выдвинутых ранее [18]. Для этого следует повторить основные факты изменений спектров флуоресценции в зависимости от температуры (см. рис. 1.13).

При температурах жидкого гелия спектр является преимущественно мономерным с пятью колебательными полосами карбонильной группы молекулы, образующих серию, которые соответствуют переходам из возбужденного триплетного состояния T_1 на колебательные уровни основного состояния S_0 ($0 \rightarrow N$, $N = 0,1,2,\dots$). Наряду с этой серией, которая была названа “синей”, в спектре при этой температуре можно обнаружить более слабые полосы, которые составляют другую мономерную серию, сдвинутую в сторону низких энергий, называемую “красной”. При повышении температуры синяя серия полос теряет интенсивность до полного исчезновения выше температуры жидкого азота. При температурах приблизительно выше 150 К спектр содержит только очень широкую полосу, состоящую по крайней мере из двух/трех перекрывающихся полос. Как было доказано ранее [19], эта сложная полоса соответствует излучению из состояния бимолекулярного триплетного эксимера.

Основной причиной изменения спектров флуоресценции орто-бромбензофенона с температурой в интервале 1,5 – 77 К является сравнительно низкий энергетический барьер между двумя конформационными минимумами молекулы в возбужденном состоянии T_1 (см. рис. 4.3). Подобные минимумы, с близкими значениями двугранных углов Φ , присутствуют и на зависимости потенциальной энергии возбужденного состояния S_1 . Важным обстоятельством также является то, что конформации в минимумах потенциальных кривых

состояний S_1 и T_1 , показанные на рис. 4.2 и 4.3 соответственно, в значительной степени являются подобными (имеется ввиду взаимная ориентация связей C-Br и C=O). Таким образом, после возбуждения из состояния S_0 молекула переходит на ветвь b состояния S_1 (см. рис. 4.1 и 4.2), чтобы сохранить подобную основному состоянию конформацию, так как важным обстоятельством электронных переходов является степень геометрического подобия состояний молекулы, между которыми происходит переход. После очень короткого промежутка времени, в результате интеркомбинационной конверсии, молекула переходит в минимум a триплетного состояния T_1 (см. рис. 4.3). Процесс изменения конформации в состоянии S_1 , т.е. переход с ветви b на ветвь c (см. рис. 4.2), имеет малую вероятность из-за большого энергетического барьера, а также потому, что у молекулы недостаточно времени для изменения конформации из-за очень быстрого процесса интеркомбинационной конверсии. Теперь, после перехода в состояние T_1 , оказавшись близко к минимуму a (см. рис. 4.3), молекула может либо излучить из этого минимума, либо излучить из минимума b , предварительно преодолев энергетический барьер. При низких температурах, большая часть молекул из-за неспособности преодолеть этот барьер остается в минимуме a и излучает высокоэнергетическую (“синюю”) мономерную серию полос. При повышении температуры (порядка температур жидкого азота и выше) молекулы, получая достаточное количество тепловой энергии для преодоления энергетического барьера, излучают низкоэнергетическую (“красную”) мономерную серию полос. Такой сценарий предполагает, что непосредственно перед излучением молекула в состоянии T_1 находится в конформации, которая значительно отличается от равновесной конформации состояния S_0 . Следовательно, молекула оказывается в энергетически невыгодной ситуации, испытывая при этом дополнительное анизотропное сжатие со стороны своих ближайших соседей.

Фенильные кольца соседних молекул в кристалле далеки от параллельности, что удовлетворяет критерию образованию бимолекулярного

триплетного эксимера [60]. Как можно заключить из рис. 4.7, характерное время образования эксимера намного меньше времени других динамических процессов, в частности времени релаксации. Кроме того, уже спустя 20 нс после возбуждения большая часть излучения происходит из состояния, которое, скорее всего, не имеет достаточно времени для образования конечной конформации бимолекулярного эксимера.

4.4. Выводы к главе 4

Эта глава посвящена восстановлению сценария [15] формирования спектра фосфоресценции 2-BrBP, который изменяется кардинальным образом (см. рис. 1.13) с температурой от 1,6 К до 293 К. Выводы об участии различных механизмов высвечивания базируются на следующих новых данных. Рассчитаны энергетические кривые (т.е. зависимости энергии от характерного двугранного угла) молекулы 2-BrBP для трех электронных состояний, участвующих в процессах фосфоресценции, а именно, для основного состояния S_0 , первого возбужденного синглетного состояния S_1 и первого возбужденного триплетного состояния T_1 . Для трех характерных температур (4,2 К, 77 К и 293 К) получены и проанализированы время-разрешенные спектры фосфоресценции с наносекундным разрешением. Важным обстоятельством, от которого зависят все наблюдаемые особенности, является наличие относительно невысокого энергетического барьера на кривой зависимости потенциальной энергии от двугранного угла в состоянии T_1 . Сценарий высвечивания сводится к следующему. При возбуждении из S_0 в S_1 и последующем переходе в T_1 молекула оказывается в конформации, которой соответствует двугранный угол $\sim 50^\circ$ (см. рис. 4.3). При низких температурах для подавляющей части возбужденных молекул, упомянутых выше, барьер практически непреодолим, и мономерное излучение, происходящее из этой конформации, соответствует “синей” серии. С повышением температуры барьер преодолевает все большее число молекул и

появляется разгорающаяся с ростом температуры “красная” мономерная серия. Выше 52 К наблюдается только “красная” мономерная серия.

Уже при 77 К становится заметной в низкоэнергетической области интегральных спектров широкая полоса, которая была ранее определена как соответствующая излучению триплетного эксимера [19]. С ростом температуры эта полоса становится подавляющей в интегральном спектре фосфоресценции. Характерное время формирования эксимера, согласно время-разрешенным спектрам в наносекундном диапазоне, составляет несколько десятков наносекунд (см. рис. 4.7).

ГЛАВА 5. МЕТА-БРОМБЕНЗОФЕНОН (3-БРОМБЕНЗОФЕНОН)

Эта глава диссертации посвящена результатам исследования мета-бромбензофенона (3-бромбензофенон, 3-BrBP). Здесь будут представлены результаты по исследованию кристаллической структуры, квантово-химических расчетов изолированной молекулы и некоторые оптические свойства 3-BrBP.

5.1. Морфология и кристаллическая структура 3-бромбензофенона

Все, что было известно о мета-бромбензофеноне, кроме химической формулы соединения и формы молекулы, это температура его плавления $T_{пл}$. По данным CRC Handbook of Chemistry and Physics [61] $T_{пл} = 81^{\circ}\text{C}$. По данным другого коммерческого источника [62], его $T_{пл}$ колеблется между $74,5^{\circ}\text{C}$ и 78°C . Основываясь на нашем предыдущем опыте по исследованию орто-бромбензофенона, мы пришли к заключению, что такой разброс температуры плавления в разных источниках связан с чистотой материала. Как и другие бромзамещенные бензофеноны (см. раздел 2.1), 3-BrBP проходил тщательную очистку с целью убрать те 2 % примесей неизвестного происхождения, которые фирма-производитель (Aldrich) упоминала в паспорте соединения. Двойная очистка вещества проводилась методом градиентной сублимации.

При очистке образовывались кристаллы, которые резко различались между собой. Одни кристаллы с типичными средними размерами $0,5 \times 0,5 \times 0,5 \text{ мм}^3$ имели в целом глобулярную форму без четкой огранки. Кристаллы другого типа имели нитевидную форму с практически неизменными поперечными размерами (см. рис. 5.1) при соотношениях размеров продольного к поперечному $2,5 \text{ мм}$ на $7,5 \text{ мкм}$. Нам не удалось вырастить монокристалл 3-BrBP, также и другими известными нам методами, с размерами порядка 1 мм , который можно было бы использовать для определения структуры кристалла методом монокристаллической рентгенографии. Поэтому был использован метод

порошковой дифрактометрии с использованием метода Ритвельда. Использовалось излучение K_{α} молибдена с длиной волны 0,71073 Å.

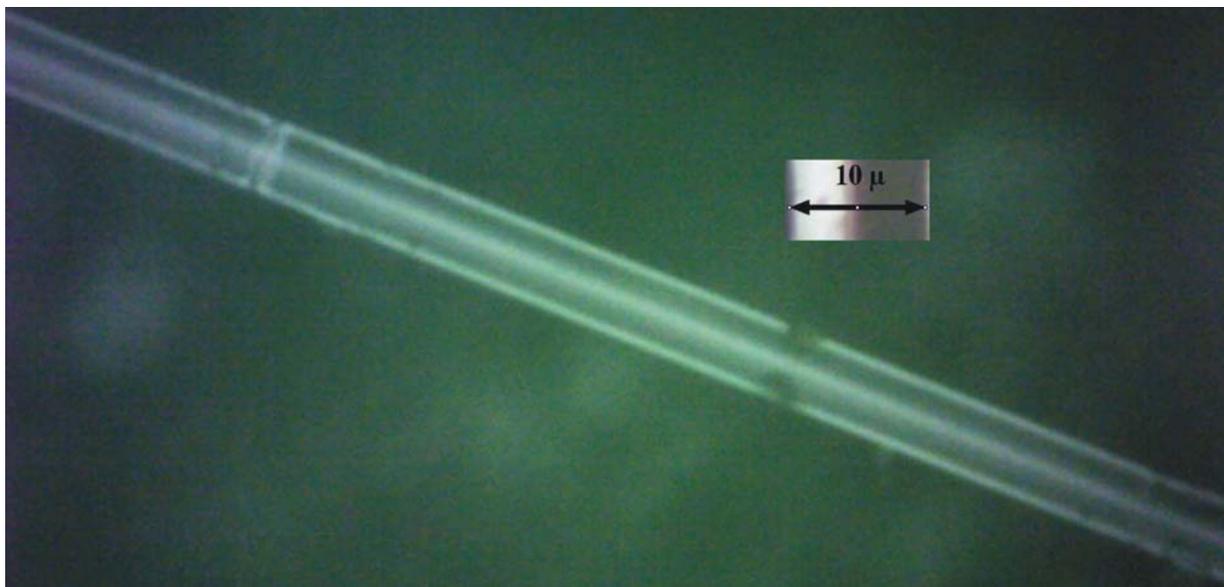


Рис. 5.1. Нитевидный кристалл мета-бромбензофенона (3-BrBP).

Определенная таким образом структура кристалла 3-BrBP при температуре 293 ± 2 К имела характеристики [59] представленные в таблице 5.1. Данные о кристаллической структуре 3-BrBP депонированы в базе кристаллографических данных Кембриджа (CCDC 838060).

На рис. 5.2 представлена конформация молекулы 3-BrBP в кристалле при комнатной температуре. Здесь следует отметить, что связь C-Br в кристалле направлена *syn* по отношению к кетону C=O в отличие, например, от направления этой связи в кристалле 2-BrBP. Обращает на себя внимание большое число молекул в элементарной ячейке кристалла 3-BrBP и большой ее объем ($\approx 2000 \text{ \AA}^3$) по сравнению как с незамещенным бензофеноном, так и двумя его монобромзамещенными соединениями, в которых число молекул в элементарной ячейке не превышает значения 4.

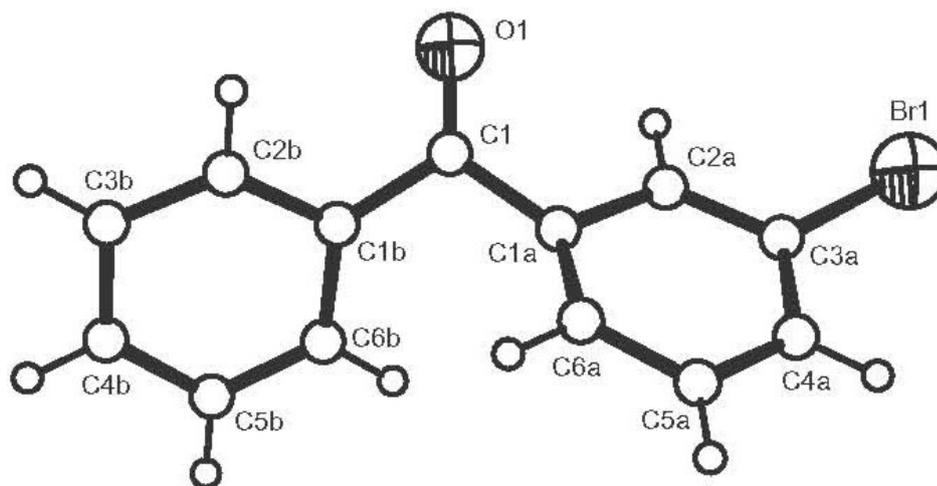


Рис. 5.2. Молекула мета-бромбензофенона (3-BrBP) согласно структурным данным [59].

Таблица 5.1.

Структурные данные кристалла 3-BrBP

Химическая формула	$C_{13}H_9BrO$
Молекулярный вес	261.1
Элементарная ячейка	орторомбическая
Пространственная группа	<i>Pbca</i>
$a(\text{Å})$	11,70461(15)
$b(\text{Å})$	7,70025(9)
$c(\text{Å})$	24,0055(2)
Объем элементарной ячейки (Å^3)	2163,58(4)
Z (число молекул в элементарной ячейке)	8
Рассчитанная плотность ($\text{гр}/\text{см}^3$)	1,6032(2)

Для проверки соответствия такого направления связи C-Br (в молекуле кристалла) энергетическому минимуму свободной молекулы была вычислена ее потенциальная энергия основного состояния как функция торсионного угла ω_{sub} замещенного кольца (рис. 5.3). Оба метода квантово-химического расчета DFT(B3LYPdef2-TZVP) и MP2(def2-TZVP) дали близкие результаты, разность потенциальной энергии молекулы между двумя минимумами очень мала. Все же

теория однозначно предсказывает, что энергия свободной молекулы ниже, если связь C-Br *anti* ориентирована связи C=O, что противоречит нашими экспериментальными результатами. Единственная причина, которая могла объяснить это несоответствие, состоит в том, что кристалл накладывает определенные стерические ограничения, заставляя молекулу принять более компактную форму.

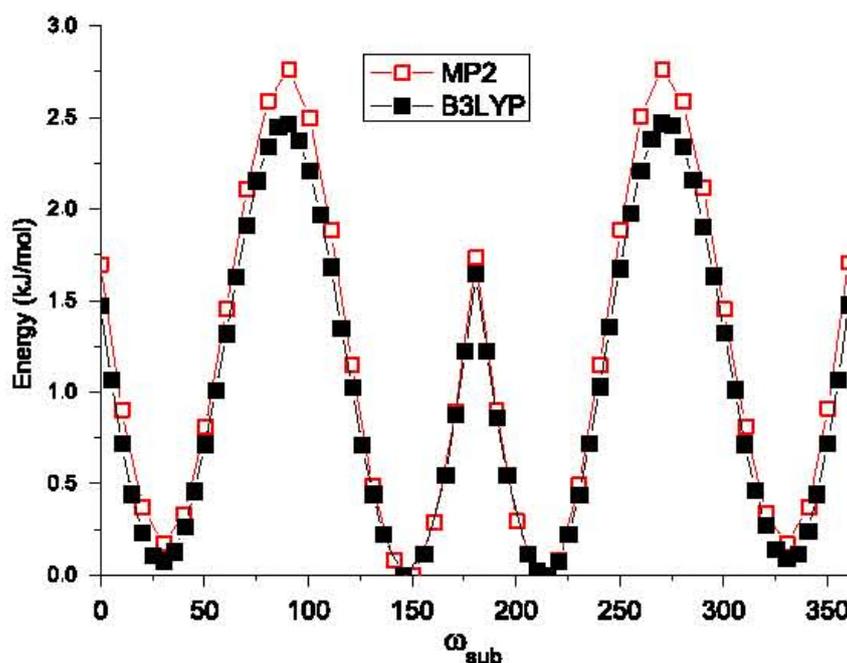


Рис. 5.3. Зависимость потенциальной энергии изолированной молекулы мета-бромбензофенон в зависимости от торсионного угла ω_{sub} замещенного кольца [59]. Расчетный абсолютный минимум для $\omega_{sub} \approx 150^\circ$ соответствует *anti* ориентации, а относительный минимум при $\omega_{sub} \approx 25^\circ$ - *syn* ориентации.

Однако, с другой стороны, необходимость изменять конформацию при встраивании в кристалл из расплава или пара может быть причиной необычной морфологии полученных нами поликристаллов и причиной трудностей в получении монокристаллов более крупных размеров.

Анализ взаимного расположения молекул в элементарной ячейке приводит к выводу, что имеется достаточно ощутимая слабая водородная связь в кристалле

молекулы с двумя ее соседями приблизительно вдоль оси b , как показано на рис. 5.4. Эти слабые водородные связи должны заметно укрепить структуру молекулярного кристалла.

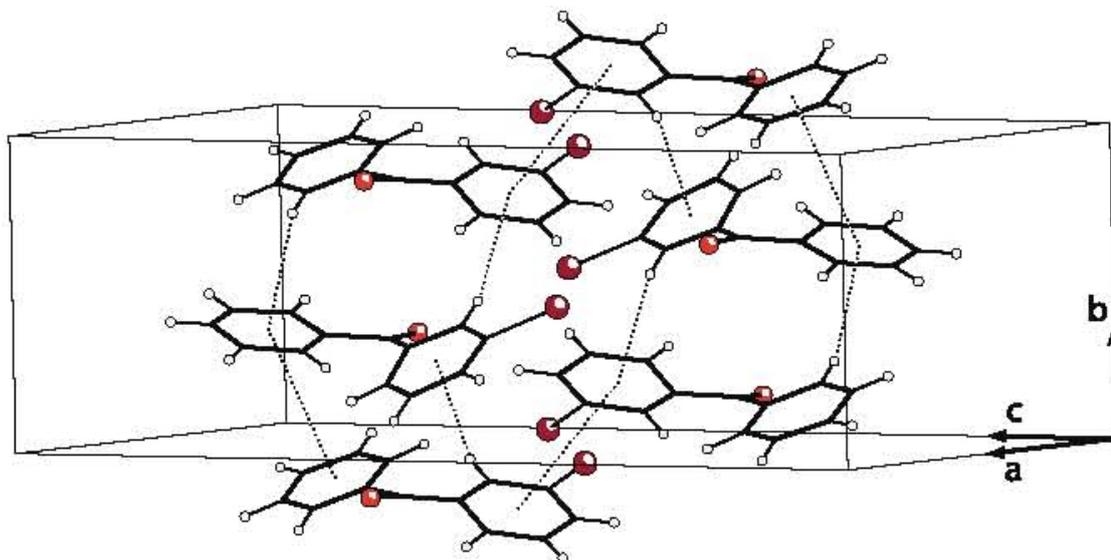


Рис. 5.4. Часть элементарной ячейки, показывающая C-H... π и π – π слабые водородные связи [59], которые могут проявляться в спектрах фосфоресценции.

Следует также добавить, что взаимная ориентация фенильных колец некоторых ближайших соседей практически параллельна, а расстояние между кольцами удовлетворяет важным критериям образования эксимера [60]. Это соображение будет использоваться при анализе спектров фосфоресценции при температурах выше 77 К.

5.2. Температурная зависимость интегральных спектров фосфоресценции кристалла 3-бромбензофенона

Исследование температурной зависимости интегральных спектров фосфоресценции кристаллического 3-BrBP показало, что они, как и в случае 2-BrBP, сильно видоизменяются с температурой. Спектры фосфоресценции были измерены при 23 различных температурах образца от 1,6 К до 297 К [63]. Для

наглядности на рис. 5.3 представлены только девять характерных из вышеупомянутых 23 спектров с наиболее значимыми изменениями их формы.

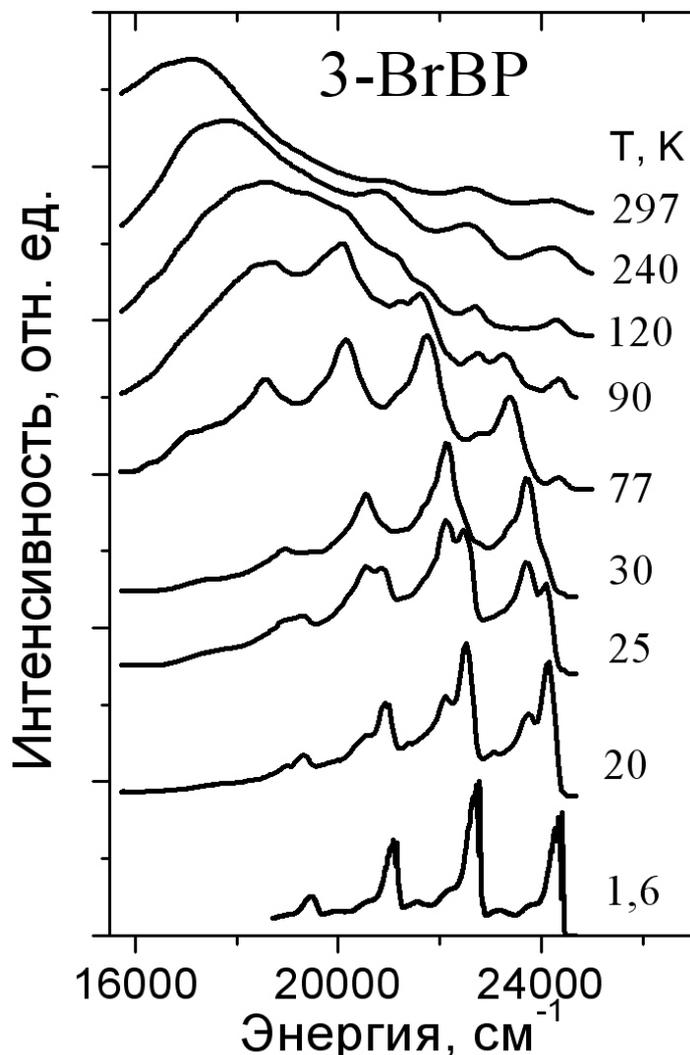


Рис. 5.3. Температурная зависимость интегральных спектров фосфоресценции кристаллического мета-бромбензофенона [63]. Все спектры нормированы на собственное максимальное значение интенсивности и для наглядности разнесены по вертикали.

В интервале температур от 1,6 К до 4,2 К спектр фосфоресценции 3-BrBP имеет ярко выраженный мономерный характер. Как 2-BrBP и 4-BrBP, он состоит из четырех/пяти полос, соответствующих колебательным переходам карбонильной группы С=О молекулы кристалла [18, 42]. Каждая колебательная полоса с высокоэнергетической стороны спектра имеет тонкую структуру (узкие линии), которая соответствует излучению из экситонной зоны и ловушек, а также

фононное крыло с ее низкоэнергетической стороны. Для того чтобы лучше была видна тонкая структура полос при низких температурах на рис. 5.4 отдельно показана 0-0 полоса при температуре кристалла 1,6 К, зарегистрированная с более высоким спектральным разрешением чем спектры, приведенные на рис. 5.3. Забегая вперед, отметим, что в спектре присутствуют признаки другой мономерной серии (на рис. 5.4 первая колебательная полоса второй мономерной серии в диапазоне частот $23600 - 23900 \text{ см}^{-1}$), которая по аналогии с 2-BrBP соответствует излучению молекул из триплетного состояния с другой конформацией.

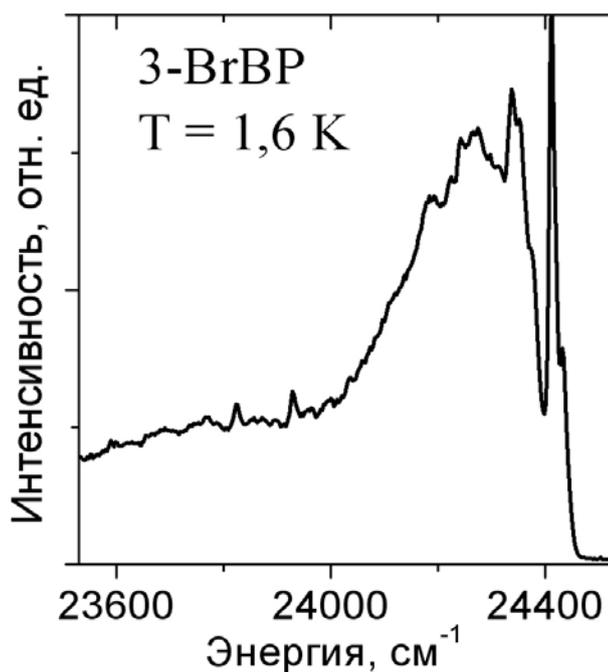


Рис. 5.4. Часть интегрального спектра (0-0 полоса) кристаллического метабромбензофенона. Спектр нормирован на собственное максимальное значение интенсивности.

При повышении температуры в спектре флуоресценции кристаллического 3-BrBP так же, как и для кристалла 2-BrBP [18], проявляется вторая мономерная серия, но в отличие от 2-BrBP она становится заметной уже при 7 К. Для кристалла 3-BrBP примерно одинаковая интенсивность полос двух серий

наблюдается уже при температуре 25 К, тогда как в кристалле 2-BrBP их интенсивность сравнивается при температуре выше 50 К, что может свидетельствовать о меньшей величине энергетического барьера между стабильным и метастабильным минимумами, соответствующим разным конформациям молекулы в кристаллическом 3-BrBP. С ростом температуры интенсивность высокоэнергетической серии колебательных полос быстро падает и уже при температуре 30 К она практически не наблюдается. При дальнейшем повышении температуры аналогии со спектрами излучения 2-BrBP заканчиваются. В частности, при температуре образца 77 К и выше можно опять заметить две серии мономерных полос. Обе серии мономерных полос присутствуют в спектре образца вплоть до комнатной температуры совместно с появлением широкой полосой излучения другой природы в низкоэнергетической части спектра. У низкоэнергетической мономерной серии наблюдается сложная температурная зависимость. Уже при температурах выше 70 К в низкоэнергетической области спектра начинает появляться широкая бесструктурная полоса, максимум интенсивности которой сильно зависит от температуры. Природа этой полосы, предположительно эксимерного типа, пока нами не установлена.

Причины таких явных сходств и отличий интегральных спектров фосфоресценции 3-BrBP от двух других его изомеров (2-BrBP, 4-BrBP), скорее всего, связаны со структурными и энергетическими особенностями кристалла. Было выявлено несоответствие результатов квантово-химического расчета и структурного анализа. Согласно результатам структурных исследований связь C-Br *syn* ориентирована относительно связи C=O. Однако соответствующие квантово-химические расчеты [59] показали, что для изолированной молекулы 3-BrBP связь C-Br *anti* ориентирована связи C=O. Присутствие двух минимумов на зависимости потенциальной энергии от двугранного угла свидетельствует о способности молекулы находиться в двух различных конформациях, что в спектрах фосфоресценции может проявляться как наличие двух мономерных

серий колебательных полос. Нужно отметить, что для полного объяснения особенности фосфоресценции кристалла 3-BrVP, требуются дополнительные спектральные исследования, которые будут продолжены.

Выводы к главе 5

В этой главе излагаются первые результаты относительно кристалла 3-BrVP. Отмечено разительное отличие процесса кристаллизации этого вещества по сравнению с двумя его бромзамещенными изомерами.

Определена полная структура кристалла 3-BrVP при комнатной температуре. Установлено, что конформация молекулы в кристалле кардинально отличается от таковой в основном состоянии для изолированной молекулы, что следует из квантово-химических расчетов. Это обстоятельство, возможно, лежит в основе многих особенностей, наблюдаемых в экспериментах.

Впервые измерены интегральные спектры фосфоресценции кристалла 3-BrVP в широком интервале температур от 1,6 К до 297 К. Обнаружено, что с ростом температуры эти спектры претерпевают существенные изменения. При низких температурах спектр имеет мономерную природу. Как и в 2-BrVP, наблюдаются две мономерные серии колебательных полос, низкоэнергетическая серия разгорается с повышением температуры. Высокоэнергетические склоны всех полос при 1,6 К имеют узкие полосы, как и в 4-BrVP, которые свидетельствуют о высвечивании из ловушек, т.е. о заметной подвижности триплетных экситонов. Как и в случае 2-BrVP выше 77 К в низкоэнергетической части спектра фосфоресценции наблюдается широкая бесструктурная полоса, возможно свидетельствующая о том, что имеет место образование эксимера. Природа этой полосы пока не установлена.

Необычным явлением представляется и наличие высокоэнергетической серии колебательных полос, которая вновь появляется выше 60 К.

ВЫВОДЫ

1. С использованием комплекса спектроскопических данных и результатов квантово-химических расчетов восстановлен сценарий кардинального изменения спектров фосфоресценции 2-BrBP с температурой.
2. Обнаружено и объяснено качественное различие в подвижности триплетных экситонов в двух полиморфах 4-BrBP, вызванное различием в их кристаллической структуре.
3. Определена полная структура кристаллического 3-BrBP при комнатной температуре.
4. Объяснено аномальное поведение высокотемпературной теплопроводности кристалла 4-BrBP на основе предложенного нового нефононного механизма, обязанного переносу внутримолекулярного возбуждения связи C-Br.
5. Измерены интегральные спектры фосфоресценции кристаллов 3-BrBP в широкой области температур от 1,5 до 300 К и обнаружено их кардинальное изменение с температурой.

Все вышеупомянутые эффекты были обнаружены и/или обоснованно объяснены **впервые**.

БЛАГОДАРНОСТИ

Настоящая работа выполнена под руководством Михаила Алексеевича Стржемечного, которому я признателен за идеологию и тематику диссертационной работы, а так же за неоценимую помощь в ее написании. За терпеливое и требовательное отношение ко мне на всем протяжении работы над диссертацией.

Выражаю искреннюю благодарность сотрудникам, работающим со мной в группе, Любови Михайловне Буравцевой, Олегу Степановичу Пышкину за огромную помощь и поддержку на протяжении всего хода экспериментальных работ и обсуждения результатов.

Я благодарен Степану Григорьевичу Степаньяну за помощь в получении данных квантово-химических расчетов и их интерпретацию.

Я признателен за плодотворное сотрудничество Вячеславу Николаевичу Баумеру из Института монокристаллов НАН Украины, а также Юрию Петровичу Пирятинскому и Владимиру Ивановичу Мельнику из Института физики НАН Украины.

Хотелось бы сказать спасибо коллективам отделов “Структурных исследований твердых тел при низких температурах” и “Тепловых свойств молекулярных кристаллов” ФТИНТ НАН Украины за доброжелательность и моральную поддержку при выполнении работы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Hsieh H. Structure–activity and crystallographic analysis of benzophenone derivatives – the potential anticancer agents / H. Hsieh, J. Liou, Y. Lin, N. Mahindroo, J. Chang, Y. Yang, Sh. Chen, U. Tan, Ch. Chang, T. Chen, Ch. Lin, Y. Chang, and Ch. Wang // *Bioorganic and Medic. Chem. Lett.* – 2003. Vol. 13, № 1. – P. 101-105.
2. Groth P. Chemical crystallography. Fifth part. Aromatic hydrocarbons with multiple benzene rings. Heterocyclic compounds / P. Groth, W. Egelmann, Leipzig // *Chemische Krystallographie, Band V.* – 1919 – P. 89-94.
3. Барлтроп Дж. Возбужденные состояния в органической химии / Дж. Барлтроп, Дж. Койл. – М.: Мир, 1978. – 446 с.
4. Заградник Р. Основы квантовой химии / Р. Заградник, Р. Полак. – М.: Мир, 1979. – 504 с.
5. Suzuki H. Electronic absorption spectra and geometry of organic molecules/ H. Suzuki. – N.Y.: Academic Press, 1967. – 568 p.
6. Поуп М. Электронные процессы в органических кристаллах / М. Поуп, Ч. Свенберг. – М.: Мир, 1985, т. 1. – 543 с.
7. Мак-Глинн С. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния / С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита. – М.: Мир, 1972. – 448 с.
8. Kutzke H. Metastable β -phase of benzophenone: independent structure determinations via X-ray powder diffraction and single crystal studies / H. Kutzke, H. Klapper, R. B. Hammond, K. J. Roberts // *Acta Cryst. B* – 2000. – B56. – P. 486-496.
9. Вуль Е. В. Предварительная модель структуры бензофенона / Е.В. Вуль, Г.М. Лобанова // *Кристаллография* – 1967. – Т. 12. Вып. 3. – С. 411-415.
10. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии / К. Бенуэлл. – М.: Мир, 1985. – 384 с.

11. Turro N. J. Principles of molecular photochemistry: an introduction / N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano. – Sausalito, California: University Science Books, 2009. – 495 p.
12. Мельник В.І. Спектрально-люмінесцентні дослідження триплетних станів молекулярних систем: дис. ... д.ф.-м.н. / В.І. Мельник. – К., 2006. – 350 с.
13. Yong G.-P. Positional isomerism in triarylmethyl carbocation radical salts: Positional isomerism effects, crystal structures and properties / G.-P. Yong, Ch. Shen, Ya Feng, X-R. Zhang, Y.-M. Zhao // *Cryst. Eng. Comm.* – 2015. Vol. 17. – P. 6338-6345.
14. Baumer V.N. 2-bromobenzophenone / V.N. Baumer, R.V. Romashkin, M.A. Strzhemechny, A.A. Avdeenko, O.S. Pyshkin, R.I. Zubatyuk, L.M. Buravtseva // *Acta Crystallogr.* – 2005. Sec.E, Vol. 61. – P. 1170-1172.
15. Strzhemechny M.A. Scenario of temperature-related variation of phosphorescence spectra of ortho-bromobenzophenone crystal / M.A. Strzhemechny, S.G. Stepanian, D.I. Zloba, L.M. Buravtseva, O.S. Pyshkin, Yu.P. Piryatinski, V.I. Melnik, G.V. Klishevich, L. Adamowicz // *Chem. Phys.* – 2015. Vol. 463. – P. 58-64.
16. Babkov L.M. Influence of bromo group on the vibrational spectra and macroscopic properties of benzophenone derivatives / L.M. Babkov, J. Baran, N.A. Davydova, D. Drozd, O.S. Pyshkin, K.E. Uspenskiy // *J. Mol. Struct.* – 2008. – Vol. 887. – P. 87-91.
17. Baran J. Discovery of a new polymorphic phase of ortho-bromobenzophenone / J. Baran, N.A. Davydova, M. Drozd // *Chem. Phys. Lett.* – 2015. – Vol. 621. – P. 18-21.
18. Avdeenko A.A. Photoluminescence of ortho-bromobenzophenone / A.A. Avdeenko, O.S. Pyshkin, V.V. Eremenko, M.A. Strzhemechny, L.M. Buravtseva, R.V. Romashkin // *Fiz. Nizk. Temp.* – 2006. Vol. 32, №11. – P. 1355-1362.
19. Strzhemechny M.A. Observation of triplet excimer emission in 2-bromobenzophenone / M.A. Strzhemechny, A.A. Avdeenko, V.V. Eremenko, O.S. Pyshkin, L.M. Buravtseva // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – 431. – P. 300-302.

20. Пышкин О.С. Структура и время-разрешенные спектры фосфоресценции кристаллического и стеклообразного 2-бромбензофенона / О.С. Пышкин, Л.М. Буравцева, В.Н. Баумер, Р.В. Ромашкин, М.А. Стржемечный, Д.И. Злоба // ФНТ – 2009. – Т. 35, №7. – С. 739-750.
21. Richert R. Dispersive triplet excitation transport in organic glasses / R. Richert, H. Bässler // J. Chem. Phys. – 1986. Vol. 84. – P. 3567-3572.
22. Richert R. Energetic relaxation of triplet excitations in vitreous benzophenone / R. Richert, H. Bässler // Chem. Phys. Lett. – 1985. Vol. 118. – P. 235-239.
23. Ebbinghaus S. Crystal structure of 4-bromobenzophenone, Br-C₆H₄-CO-C₆H₅ and 3,4-dichlorobenzophenone, Cl₂-C₆H₃-CO-C₆H₅ / S. Ebbinghaus, D. Abeln, M. Epple // Z. Kristallogr. – 1997. – Vol. 212. – P. 339-340.
24. Strzhemechny M. A. Polymorphism of 4-bromobenzophenone / M. A. Strzhemechny, V. N. Baumer, A. A. Avdeenko, O. S. Pyshkin, R. V. Romashkin, L. M. Buravtseva // Acta Crystallogr. – 2007. – SecB, Vol.63. – P. 296-302.
25. Gurevich, A. M. (2006). Private communication.
26. Прохвятилов А.И. Параметры решетки и тепловое расширение кристаллов 2-бромбензофенона в области 90–300 К / А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный, Н.Н. Гальцов, О.С. Пышкин, Л.М. Буравцева, Н.А. Аксенова // ФНТ – 2016. – Т. 42, №4. – С. 407-411.
27. Frenkel J. On the Transformation of light into Heat in Solids / J. Frenkel // Phys. Rev. – 1931. – Vol. 37, №1. – P.17-44.
28. Давыдов А.С. Теория спектров поглощения молекулярных кристаллов / А.С. Давыдов //ЖЭТФ. – 1948. – Т. 18, Вып. 2. – С. 210-218.
29. Давыдов А.С. Теория молекулярных экситонов / А.С. Давыдов – М.: Наука, 1968. – 296 с.
30. Sternlicht H. Paramagnetic Excitons in Molecular Crystals / H. Sternlicht, H.M. McConnell // J. Chem. Phys.– 1961. – Vol.35, № 5. – P. 1793-1800.
31. Jortner J. Triplet excitons in crystals of aromatic molecules / J. Jortner, S.A. Rice, J.L. Katz, S. Choi // J. Chem. Phys. – 1965. – Vol.42, № 1. – P. 309-323.

32. Dexter D.L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids / D.L. Dexter //, J. Chem. Phys. – 1953. Vol. 21, № 5. – P.836-851.
33. Давыдов А.С. Теория твердого тела / А.С. Давыдов. – М.: Наука, 1976. – 639 с.
34. Fayer M.D. “Exciton coherence,” in spectroscopy and excitation dynamics of condensed molecular systems / M.D. Fayer // North Holland, Ed. by Agranovich V.M, Hochstrasser R.M. – 1983.– P. 185-248.
35. Karl N. High purity organic molecular crystals: in Crystals, Growth, Properties and Applications / N. Karl // Springer – Verlag, Heidelberg, Ed. by Freuhard H.C. – Berlin: Springer, 1980. – Vol.4. – P. 1-100.
36. Karl N. Comparison of different methods for detection of PPM impurities in organic molecular crystals/ N. Karl // J. Cryst. Growth. – 1981. – Vol.51, №3. – P. 509-518.
37. Karl N. Technology of organic crystals / N. Karl // Matter. Sci. – 1984. – Vol.10, №3. – P. 365-378.
38. Wang W. A novel growth method for organic nonlinear optical crystals / W. Wang, M. Wang, W. Huang // Optical Materials. – 2004. – Vol.27. – P. 609-612.
39. Buravtseva L.M. Phosphorescence of vitreous 2-bromobenzophenone/ L.M. Buravtseva, , O.S. Pyshkin, M.A. Strzhemechny, and A.A. Avdeenko // Fiz. Nizk. Temp. – 2008. – Vol.34, №6. – P. 587-591.
40. Ветохин С.С. Одноэлектронные фотоприемники / С.С. Ветохин, И.Р. Гулаков, А.Н. Перцев, И.В.Резников. – М.: Атомиздат, 1979г. - 192с.
41. Дацков В.И. Угольные резисторы ТВО для измерения температур в интервале 4.2 – 450 К / В.И. Дацков // ПТЭ. – 1981. – №4. – С. 253-254.
42. Злоба Д.И. Фосфоресценция полиморфов 4-бромбензофенона / Д.И. Злоба, Л.М. Буравцева, О.С. Пышкин, М.А. Стржемечный, // ФНТ – 2013. – Т. 39, №12. – С. 1414-1422.
43. Мельник В.И. Особенности фосфоресценции различных модификаций бензофенона / В.И. Мельник, К.И. Нелипович, М.Т. Шпак // Изв. АН СССР, сер. физ. – 1980. – Т. 44, № 4. – С. 827-832.

44. Силиньш Э.А. Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах: явления локализации и поляризации / Э.А. Силиньш, М.В. Курик, В. Чапек – Р.: Зинатне, 1988. – 329 с.
45. Strzhemechny M.A. Low-temperature phosphorescence and triplet exciton transport in 4-bromobenzophenone polymorphs / M.A. Strzhemechny, D.I. Zloba, O.S. Pyshkin, L.M. Buravtseva // Chem. Phys. Lett. – 2013. – Vol. 565. – P. 61-64.
46. Hochstrasser R.M. Magnetic and Electric Field Spectra of Organic Crystals: Optical Measurements of Zero - Field Splittings / R.M. Hochstrasser, T-S. Lin // J. Chem. Phys. – 1968. – Vol.49, №11. – P. 4929-4944.
47. Gentry S.T. Triplet exciton transport in isotopic mixed naphthalene crystals. I. Kinetic analysis of trapping and fusion / S.T. Gentry, R. Kopelman // J. Chem. Phys. – 1984. – Vol.81, №7. – P. 3014-3022.
48. Gentry S.T. Triplet exciton transport in isotopic mixed naphthalene crystals. II. Master equation analysis / S.T. Gentry, R. Kopelman // J. Chem. Phys. – 1984. – Vol.81, №7. – P. 3022-3030.
49. Doberer U. High-resolution measurements of the triplet t_1 Davydov components in naphthalene N-H₈ AND N-D₈ / U. Doberer, H. Port, H. Benk // Chem. Phys. Lett. – 1982. – Vol.85, №3. – P. 253-258.
50. Hochstrasser R.M. Determination of the Efficiency of Triplet Energy Migration in Benzophenone Crystals / R.M. Hochstrasser // J. Chem. Phys. – 1964. – Vol.40, №4. – P. 1038-1041.
51. Some comments on the properties of triplet excitons in molecular crystals / S.A. Rice // Triplet state: International symp. 14-19 February 1967. Beirut, Lebanon / Ed. by A.B. Zahlan / Cambridge University Press, London, 1967. – P. 265-309.
52. Ern V. Triplet Exciton Diffusion in Some Aromatic Crystals / V. Ern // J. Chem. Phys. – 1972. – Vol.56, №12. – P. 6259-6261.
53. Yokoi K. Theoretical investigation of a possible new stress - induced anthracene crystal phase with a strong effect on triplet exciton transport / K. Yokoi, W. Siebrand // J. Chem. Phys. – 1990. – Vol.92, №12. – P. 7636-7642.

54. Laporte J.L. Experimental study of triplet exciton diffusion in diphenyl and benzophenone crystals / J.L. Laporte, Y. Rousset, P. Ranson, P. Peretti // Chem. Phys. Lett. – 1977. – Vol.51, №3. – P. 561-564.
55. Берман Р. Теплопроводность твердых тел / Р. Берман. - М.: Мир, 1979. - 286 с.
56. Кривчиков А.И. Перенос тепла в простых молекулярных твердых телах с разными типами беспорядка при низких температурах: дис. ... д.ф.-м.н. / А.И. Кривчиков. – Х., 2013. – 320 с.
57. Strzhemechny M.A. New thermal conductivity mechanism in triclinic 4-bromobenzophenone crystal / M.A. Strzhemechny, A.I. Krivchikov, A. Jezowski, D.I. Zloba, L.M. Buravtseva, O. Churiukova, Yu.V. Horbatenko // Chem. Phys. Lett. – 2016. – Vol. 647. – P. 55-58.
58. Hoffmann R. Ground- and Excited-State Geometries of Benzophenone / R. Hoffmann and J.R. Swenson // J. Phys. Chem. – 1970. Vol. 74, № 2. – P. 415-420.
59. Baumer V.N. Structure and phosphorescence of meta-bromobenzophenone crystal / V.N. Baumer, M.A. Strzhemechny, D.I. Zloba, R.I. Zubatyuk, R.V. Romashkin // J. Mol. Struct. – 2012. – Vol. 1021, № 1. – P. 162-166.
60. Lim E.C. Molecular triplet excimers / E.C. Lim // Acc. Chem. Res. – 1987. – Vol. 20. – P. 8-17.
61. Weast R.C. (Ed.) CRC Handbook of Chemistry and Physics / R.C. Weast (Ed.). – 66th ed., CRC Press, Boca Raton, 1986. – 2677 p.
62. <http://www.lookchem.com/3-bromobenzophenone/#Others>
63. Злоба Д.И. Фосфоресценция кристаллов мета-бромбензофенона в широкой области температур / Д.И. Злоба, О.С. Пышкин, Л.М. Буравцева, М.А. Стржеменный // ФНТ – 2016. – Т. 42, №3. – С. 304-307.