

Физическая природа мономерной флуоресценции кристалла ортобромбензофенона

О.С. Пышкин

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

Статья поступила в редакцию 19 декабря 2008 г.

Исследованы время-разрешенные низкотемпературные спектры фосфоресценции кристалла ортобромбензофенона (2-BrBP) при температуре 52 К. Во временных спектрах фосфоресценции наблюдается затухание свечения одной серии колебательных полос фосфоресценции и разгорание с последующим затуханием свечения идентичной серии колебательных полос, но смещенной в длинноволновую область. Такое поведение спектра при этой температуре объясняется преодолением энергетического барьера между двумя конформационными состояниями возбужденной молекулы ортобромбензофенона. Кроме фосфоресценции двух серий колебательных полос во время-разрешенном спектре кристалла ортобромбензофенона при этой температуре наблюдается эксимерное свечение, которое затухает за время ≈ 175 мкс.

Досліджено час-розділені низькотемпературні спектри фосфоресценції кристалу ортобромбензофенону (2-BrBP) при температурі 52 К. У часових спектрах фосфоресценції спостерігається згасання світіння однієї серії коливальних смуг фосфоресценції та розгортання з подальшим згасанням світіння ідентичної серії коливальних смуг, але зміщеної у довгохвильову область. Така поведінка спектра при цій температурі пояснюється подоланням енергетичного бар'єру між двома конформаційними станами збудженої молекули ортобромбензофенону. Окрім фосфоресценції двох серій коливальних смуг у час-розділеному спектрі кристалу ортобромбензофенону при цій температурі спостерігається эксимерне світіння, яке затухає за час ≈ 175 мкс.

PACS: 78.55.-m Фотолюминесценция, свойства и материалы.

Ключевые слова: ортобромбензофенон, фосфоресценция, конформация, эксимер.

Интегральные спектры фосфоресценции кристалла ортобромбензофенона сильно видоизменяются в зависимости от температуры [1]. Основные особенности этих спектров — присутствие двух серий колебательных полос, интенсивности которых зависят от температуры, а также появление эксимерного свечения при температуре выше 50 К.

При поглощении фотона молекула переходит в возбужденное состояние, сохраняя при этом конформацию основного состояния. Но эта конформация, вообще говоря, не является равновесной для возбужденного состояния молекулы. Проведенные для свободной молекулы ортобромбензофенона квантово-химические расчеты [2] показали, что в возбужденном состоянии конформация молекулы должна кардиналь-

но изменяться и существует энергетический барьер, связанный со стерическими ограничениями в кристалле, который необходимо преодолеть для перехода в состояние с равновесной конформацией. Основываясь на этом результате, авторы [1] предположили, что присутствие в спектрах фосфоресценции кристалла ортобромбензофенона двух серий колебательных полос связано с излучением из возбужденных состояний, которые соответствуют различной конформации молекулы. При очень низкой температуре в интегральном спектре фосфоресценции кристалла ортобромбензофенона наблюдается в основном только одна (коротковолновая) серия колебательных полос, которая, согласно трактовке авторов [1], соответствует излучению из неравновесного состояния. При тем-

пературе 52 К в спектре кристалла присутствуют две серии колебательных полос, что свидетельствует о преодолении частью молекул энергетического барьера. Следует также отметить присутствие при этой температуре полосы эксимерного свечения в длинноволновой области спектра.

Исследование фосфоресценции кристалла ортобромбензофенона при температуре 52 К методом время-разрешенной спектроскопии позволит проследить кинетику свечения из двух конформационных состояний и подтвердить или опровергнуть предположение авторов работы [1].

В качестве исходного материала использовали коммерческий 2-бромбензофенон (Ин-т монокристаллов, Харьков, Украина). Процедуры очистки материала и получения кристаллических образцов описаны подробно в предыдущих публикациях [1–3]. Установка для измерения время-разрешенных спектров фосфоресценции была описана ранее [2]. Здесь следует только отметить, что время записи спектра составляло 5 мкс.

На рис. 1 показано, как меняется спектр люминесценции со временем при температуре 52 К. При малых временах в интервале примерно от 18000 до 24000 см⁻¹ хорошо виден вклад эксимера, на фоне которого мономерное свечение представлено двумя сериями колебательных полос СО-группы: из глобального (равновесного) и локального (неравновесного) минимумов энергии возбужденной молекулы. Излучение колебательных полос, соответствующих переходам из локального минимума энергии, затухает значительно быстрее, чем излучение полос, соответствующих переходам из глобального минимума. Это связано с двумя каналами (не учитывая вклад безызлучательных переходов) распада из неравновесного состояния: первый канал — излучательные переходы

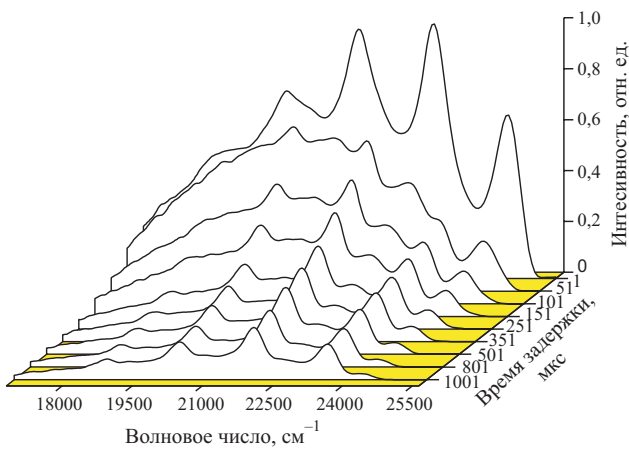


Рис. 1. Время-разрешенные спектры фосфоресценции кристалла ортобромбензофенона при 52 К. Время записи спектра 5 мкс.

в основное состояние молекулы; второй канал — термоактивированные переходы из локального в глобальный энергетический минимум с последующим излучением также в основное состояние молекулы. Аккуратное разделение на отдельные компоненты спектров, представленных на рис. 1, весьма затруднительно. Однако, применяя грубое приближение (представление эксимерного излучения в виде одиночного гауссовского максимума, включение фоновых крыльев в общую интенсивность полос, также представляемых в виде симметричных гауссовских максимумов), можно получить важную информацию. Для кинетики затухания эксимерного свечения достаточно надежно устанавливается простая экспоненциальная зависимость с характерным временем $\tau = (174 \pm 19)$ мкс. Затухание свечения кристалла ортобромбензофенона из локального минимума, как и следовало ожидать, описывается двумя экспонентами с временами затухания 27 и 490 мкс. Как следует из рис. 1, время затухания 27 мкс хорошо соответствует излучательному затуханию из локального минимума. Следовательно, длительность процесса термической активации глобального минимума при этой температуре составляет 490 мкс.

На рис. 2 экспериментальными точками представлена кинетика излучения из равновесного энергетического минимума возбужденной молекулы ортобромбензофенона. Значениями экспериментальных точек являются площади первых полос (коротковолновых) колебательных серий излучения из этого состояния (рис. 1). Как видно на рис. 2, кинетика затухания излучения имеет немонотонный характер. Интенсивность излучения сначала нарастает во времени до ~200 мкс. Это связано с большей скоростью заселения глобального энергетического минимума за счет термоактивированных переходов из локального

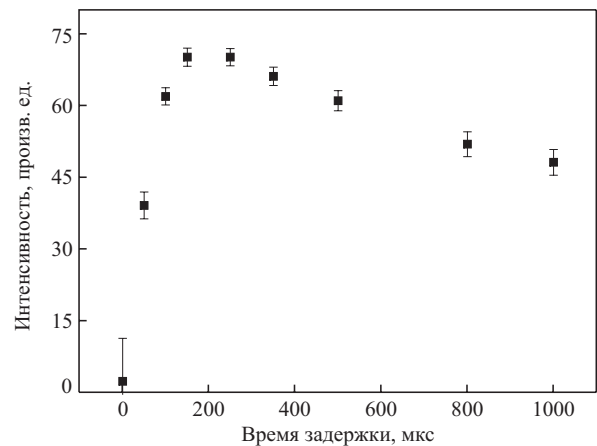


Рис. 2. Кинетика излучения из равновесного энергетического минимума возбужденной молекулы кристалла ортобромбензофенона при $T = 52$ К.

минимума, по сравнению со скоростью излучательных переходов из равновесного состояния. После 200 мкс излучение довольно медленно затухает.

Приведенные экспериментальные данные подтверждают предположение авторов работы [1] о физическом механизме проявления в спектрах фосфоресценции кристалла ортобромбензофенона двух серий колебательных полос при изменении температуры образца. Детальное изложение результатов исследования фосфоресценции кристалла ортобромбензофенона методом время-разрешенной спектроскопии в широком диапазоне температур будет представлено в статье [4].

Автор благодарит М.А. Стржемечного, Л.М. Буравцеву и Д.И. Злобу за помощь в эксперименте и обсуждение результатов.

1. A.A. Avdeenko, O.S. Pyshkin, V.V. Eremenko, M.A. Strzhemechny, L.M. Buravtseva, and R.V. Romashkin, *Fiz. Nizk. Temp.* **32**, 1355 (2006).
2. V.N. Baumer, R.V. Romashkin, M.A. Strzhemechny, A.A. Avdeenko, O.S. Pyshkin, R.I. Zubatyuk, and L.M. Buravtseva, *Acta Crystallogr.* **E61**, o1170 (2005).
3. L.M. Buravtseva, O.S. Pyshkin, M.A. Strzhemechny, and A.A. Avdeenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **34**, 587 (2008).
4. L.M. Buravtseva, O.S. Pyshkin, M.A. Strzhemechny, and D.I. Zloba, to be published.

Physical nature of the monomeric phosphorescence in ortho-bromobenzophenone crystals

O.S. Pyshkin

Low-temperature time-resolved phosphorescence spectra have been measured in crystalline ortho-bromobenzophenone (2-BrBP) at 52 K. One of the two vibron-repeated monomeric emission series decays in time while the other one, which is shifted to longer wavelengths, lights up at shorter times to start decreasing at longer delay times. Such behavior of the time-resolved spectra at 52 K can be explained as being due to a thermo-activated overcoming of the energy barrier between the two conformational states of the excited ortho-bromobenzophenone molecule. In addition to the above two series the time-resolved spectra contain an excimer emission component which decays with a characteristic time of approximately 175 μ s.

PACS: **78.55.-m** Photoluminescence, properties and materials.

Keywords: ortho-bromobenzophenone, phosphorescence, conformation, excimer.