

Фосфоресценция кристаллов мета-бромбензофенона в широкой области температур

Д.И. Злоба, О.С. Пышкин, Л.М. Буравцева, М.А. Стржемечный

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

Статья поступила в редакцию 15 декабря 2015 г., опубликована онлайн 26 января 2016 г.

Измерены интегральные спектры фосфоресценции кристаллов мета-бромбензофенона (3-BrBP) при температурах от 1,6 до 297 К. При всех температурах спектры содержат две серии мономерных полос, связанных со стретч-модой карбонила C=O. Выше 70 К в красной области спектра наблюдается широкая бесструктурная полоса неизвестной природы, центр тяжести которой смещается в красную сторону при повышении температуры. Перечисленные выше явления и другие аномалии могут быть обязаны структурным особенностям как самой молекулы, так и кристалла.

Виміряно інтегральні спектри фосфоресценції кристалів мета-бромбензофенона (3-BrBP) при температурах від 1,6 до 297 К. При усіх температурах спектри містять дві серії мономірних смуг, які пов'язані із стретч-модой карбоніла C=O. Вище 70 К в червоній області спектра спостерігається широка безструктурна смуга невідомої природи, центр ваги якої зміщується в червону сторону при підвищенні температури. Перелічені вище явища та інші аномалії можуть бути зобов'язані структурним особливостям як самої молекули, так і кристала.

PACS: 33.50.Dq Спектры флюоресценции и фосфоресценции.

Ключевые слова: 3-бромбензофенон, фосфоресценция, интегральные спектры.

Исследованию физики явлений, определяющих все свойства молекулярных кристаллов с достаточно большим числом атомов водорода в единичной молекуле, помогает идея варьирования одного или нескольких мест замещения водорода галогеном. Этот прием является частным случаем применения идеологии «структура–свойства», где под структурой понимается структура и самой молекулы, и макроскопическая (кристаллическая) структура и морфология соответствующих конденсированных фаз. В наших предыдущих исследованиях удалось получить достаточно полное объяснение аномалий в поведении оптических и термодинамических свойств кристаллов орто-бромбензофенона (2-BrBP) [1] и пара-бромбензофенона (4-BrBP) [2]. Следует также отметить важные данные об инфракрасных спектрах 2-BrBP [3]. Кроме того, при нагревании стекольной фазы 2-BrBP обнаружено [4] новое метастабильное кристаллическое состояние, структура которого пока не была определена. Общим в спектрах фосфоресценции кристаллов этих двух изомеров при

низких температурах, как и кристалла незамещенного бензофенона и других его производных, является присутствие серии полос стретч-моды карбонильной группы C=O. При повышении температуры спектры 4-BrBP не претерпевают разительных изменений, тогда как спектры фосфоресценции 2-BrBP изменяются кардинально: максимум свечения при комнатной температуре смещается в красную сторону более чем на 4000 см^{-1} , а мономерная серия практически исчезает. Характерно, что в кристаллах почти всех производных бензофенона (кроме орто-бромбензофенона) в интервале температур 1,6–4,2 К все колебательные полосы проявляют тонкую структуру, т.е. на фоне фононного крыла наблюдаются свечение экситона и так называемых X-ловушек, природа которых обсуждалась в работе [5]. Однако у кристалла орто-бромбензофенона даже при самых низких температурах спектр фосфоресценции состоит из двух серий эквидистантных бесструктурных полос колебательной моды сжатия–растяжения карбонильной группы C=O. Все перечисленные и другие

аномалии фосфоресценции 2-BrBP удалось объяснить с использованием времяразрешенных спектров [6] и теоретических расчетов энергии и конформаций титульной молекулы в трех главных электронных состояниях [7]: две мономерные серии полос соответствуют свечению молекулы из двух различных конформаций возбужденных триплетных состояний T_1 молекулы 2-BrBP, одна из которых является метастабильной и в силу конформационных соображений проявляется только ниже 70 К. Столь различное поведение температурной зависимости спектров фосфоресценции кристаллов орто-бромбензофенона и пара-бромбензофенона, которые отличаются лишь положением места замещения водорода атомом брома в одном фенильном кольце молекулы, послужило стимулом для подобных исследований и в кристалле мета-бромбензофенона (3-BrBP).

В нашей первой работе [8] по свойствам мета-бромбензофенона была определена структура этого кристалла при комнатной температуре и были измерены два интегральных спектра при комнатной и гелиевой температурах. Следует отметить, что материал исследованного ранее образца не подвергался предварительной очистке. В настоящем сообщении мы приводим результаты измерения спектров особо чистых кристаллов 3-BrBP в широкой области температур. На рис. 1 представлена форма молекулы в кристалле по рентгеновским данным [8] при комнатной температуре.

Исходный материал фирмы Aldrich в виде порошка мета-бромбензофенона чистотой 98% подвергался двойной сублимационной очистке. Все измерения интегральных спектров фосфоресценции проводили на поликристаллах, полученных в результате сублимации. Попытки вырастить объемный кристалл методом Бриджмена или из раствора с различными растворителями не дали положительного результата. Образец для оптических исследований был получен компактированием очень мелких (размером в несколько микронов) кристалликов. Спектры фосфоресценции кристалла 3-BrBP регистрировали на автоматизированной установке на

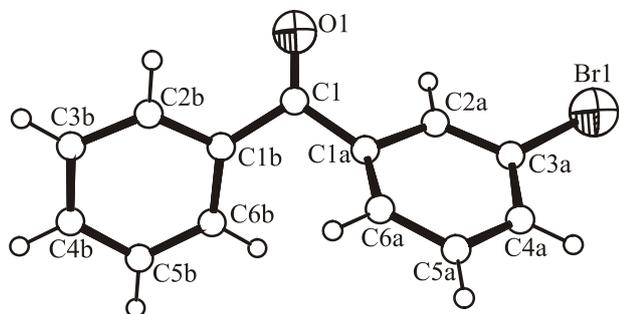


Рис. 1. Форма молекулы мета-бромбензофенона в кристалле при комнатной температуре согласно данным рентгеноструктурных измерений [8]. Связь C–Br направлена суп относительно связи C=O.

базе двойного светосильного монохроматора ДФС-12 с обратной линейной дисперсией 5,2 Å/мм. Регистрацию излучения осуществляли фотоумножителем ФЭУ-106 в режиме счета фотонов. Для возбуждения кристалла использовали импульсный азотный лазер с длиной волны излучения 337 нм, с длительностью импульса 10 нс и частотой повторения импульсов до 100 Гц. Более подробно данная спектральная установка была описана ранее [1].

Исследование температурной зависимости спектров фосфоресценции кристалла 3-BrBP показало, что они кардинально и сложно видоизменяются с температурой. Это потребовало более подробного исследования, спектры были измерены при 23 различных температурах образца от 1,6 до 297 К. Для того чтобы наглядно представить, как интегральные спектры изменяются, на рис. 2 объединены девять из упомянутых спектров. В интервале температур от 1,6 до 4,2 К спектр фосфоресценции мета-бромбензофенона имеет ярко выраженную мономерную природу. Он состоит из пяти колебательных полос C=O группы, и на фоне фоновых крыльев полос наблюдается свечение экситона и ловушек. Тонкая структура 0–0 полосы при 1,6 К показана отдельно на рис. 3. Здесь можно заметить признаки присутствия и другой серии, которые по аналогии с происходящем в кристалле орто-бромбензофенона

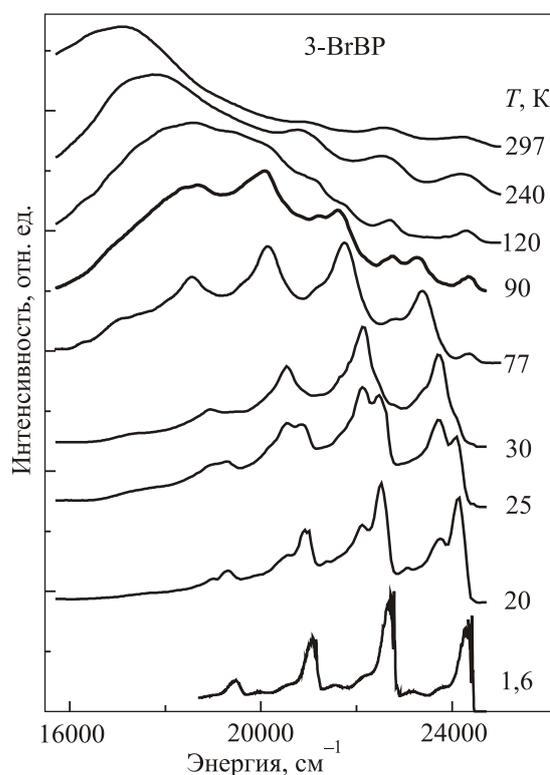


Рис. 2. Изменение интегральных спектров фосфоресценции кристаллического мета-бромбензофенона с температурой. Все спектры нормированы на собственные максимальные значения и разнесены по вертикали для удобства отображения.

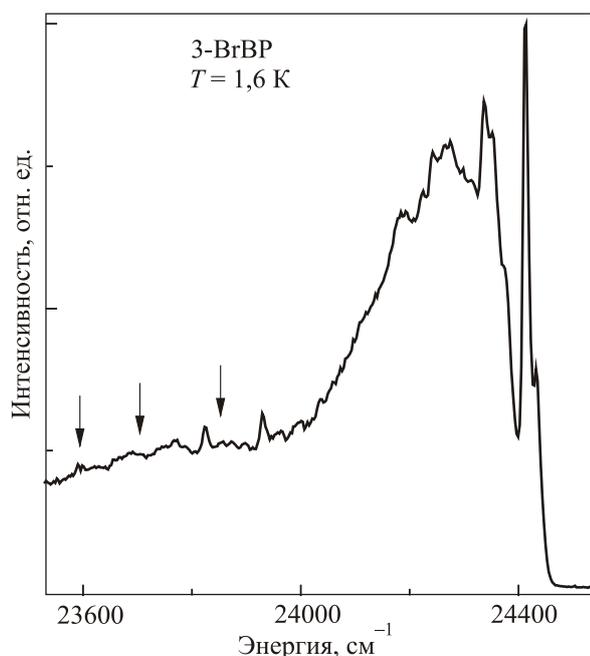


Рис. 3. Интегральный спектр 0–0 полосы кристаллического 3-BrBP. Тонкая структура обязана свечению ловушек (предположительно, границ кристаллитов). На низкоэнергетическом скате можно увидеть широкий максимум (отмечен вертикальными стрелками), соответствующий свечению метастабильной мономерной серии, которая разгорается с ростом температуры. Спектр нормирован на собственное максимальное значение интенсивности.

можно приписать излучению из глобального минимума триплетного состояния молекулы. При повышении температуры образца спектр фосфоресценции мета-бромбензофенона изменяется в значительной мере так же, как у орто-бромбензофенона [1]. Отличие заключается в том, что свечение из глобального минимума становится заметным уже при 7 К, что может свидетельствовать о меньшей величине энергетического барьера между локальным и глобальным минимумами по сравнению со случаем орто-бромбензофенона. Для кристалла мета-бромбензофенона примерно одинаковая интенсивность двух серий полос наблюдается при температуре 25 К, в кристалле же орто-бромбензофенона они совпадают выше 50 К. С ростом температуры интенсивность свечения из локального минимума уменьшается, и эта полоса практически полностью отсутствует уже при 30 К. При дальнейшем повышении температуры образца аналогии со спектрами свечения кристалла 2-BrBP заканчиваются. Как видно на рис. 2, при 77 К и выше опять можно увидеть два набора мономерных полос. Более того, следует обратить внимание на некоторые аномалии. Во-первых, мономерные полосы существуют до самых высоких температур образца на фоне свечения другой природы, о котором речь пойдет ниже. И, во-вторых, у красной мономерной серии наблюдается сильная температурная зависи-

мость характерной энергии колебательной моды, которая приписывается кетону С=О. Наконец, уже при 70 К в интегральном спектре проявляется широкая бесструктурная полоса, максимум которой на несколько тысяч см^{-1} ниже даже самых низкочастотных мономерных полос. Дополнительным интригующим обстоятельством представляется очень сильная зависимость положения центра обсуждаемой очень широкой полосы от температуры. Природа этой полосы, предположительно, эксимерного типа, нами не установлена.

Обсуждение возможных причин перечисленных выше аномалий интегральных спектров фосфоресценции кристаллов мета-бромбензофенона начнем с перечисления принципиальных отличий этого вещества по сравнению с двумя другими его изомерами. Характерной структурной особенностью является ориентация связи С–Br в третьей позиции фенильного кольца. Согласно результатам структурных измерений, эта связь направлена в ту же сторону (*syn*), что и связь С=О группы. Однако соответствующие квантово-химические расчеты однозначно и надежно показали [8], что для изолированной молекулы мета-бромбензофенона связь С–Br направлена антипараллельно (*anti*) связи С=О. Второй отличительной особенностью данного кристалла является большое число (восемь) молекул в элементарной ячейке при объеме элементарной ячейки примерно 2000 \AA^3 , т.е. в два раза больше объема элементарной ячейки кристаллов как орто-бромбензофенона, так и пара-бромбензофенона. Интуитивно понятно, что первая аномалия должна приводить к особенностям кристаллизации мета-бромбензофенона особенно из паровой фазы, когда большая часть молекул в процессе «встраивания» должна менять свою конформацию. Не сомневаясь в выводах теории относительно направления связи С–Br в свободной молекуле, становится ясным, что имеется два пути образования кристалла. Либо свободная молекула, которая встраивается в растущий кристалл, вынуждена изменить конформацию, либо к растущему кристаллу присоединяются только те молекулы, у которых конформация совпадает с таковой у молекул на поверхности кристалла. Это может объяснить и особенности кристаллизации мета-бромбензофенона, и аномалии спектров фосфоресценции этого кристалла. При этом ясно, что понадобятся теоретические расчеты конформаций и энергий молекулы мета-бромбензофенона в трех нижайших электронных состояниях, от которых зависят вид спектра и характер его изменения с температурой. Кроме того, необходимо измерить время-разрешенные спектры люминесценции в микросекундном и наносекундном диапазонах.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность Е.В. Савченко за критическое прочтение рукописи.

1. Avdeenko, O.S. Pyshkin, V.V. Eremenko, M.A. Strzhemechny, L.M. Buravtseva, and R.V. Romashkin, *Fiz. Nizk. Temp.* **32**, 1355 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 1028 (2006)].
2. Д.И. Злоба, Л.М. Буравцева, О.С. Пышкин, М.А. Стржемечный, *ФНТ* **39**, 1414 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 1103 (2013)].
3. L.M. Babkov, J. Baran, N.A. Davydova, D. Drozd, O.S. Pyshkin, and K.E. Uspenskij, *J. Mol. Struct.* **887**, 87 (2008).
4. J. Baran, N.A. Davydova, and M. Drozd, *Chem. Phys. Lett.* **621**, 18 (2015).
5. V.V. Mitkevich, M.A. Strzhemechny, V.G. Lirtsman, and A.A. Avdeenko, *Molecular Crystals - Liquid Crystals* **361**, 19 (2001).
6. О.С. Пышкин, Л.М. Буравцева, В.Н. Баумер, Р.В. Ромашкин, М.А. Стржемечный, Д.И. Злоба, *ФНТ* **35**, 739 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 580 (2009)].
7. M.A. Strzhemechny, S.G. Stepanian, D.I. Zloba, L.M. Buravtseva, O.S. Pyshkin, Yu.P. Piryatinski, V.I. Melnik, G.V. Klishevich, and L. Adamowicz (to appear soon in *Chem. Phys.*).
8. V.N. Baumer, M.A. Strzhemechny, D.I. Zloba, R.I. Zubatyuk, and R.V. Romashkin, *J. Mol. Struct.* **1021**, 162 (2012).

Phosphorescence of meta-brombenzophenone crystals over a wide temperature range

D.I. Zloba, O.S. Pyshkin, L.M. Buravtseva, and M.A. Strzhemechny

Integrated phosphorescence spectra of meta-brombenzophenone crystals have been measured at temperatures from 1.6 to 297 K. The spectra contain two series of monomeric bands, associated with the stretch-mode of C=O carbonyl at all temperatures. Above 70 K in the red region of spectrum a broad structureless band of unknown nature was observed, its center of gravity shifting to red with increasing temperature. The above listed phenomena and others anomalies can be owing to the unique properties of both molecule and crystal.

PACS: 33.50.Dq Fluorescence and phosphorescence spectra.

Keywords: 3-brombenzophenone, phosphorescence, integrated spectra.