

Фосфоресценция полиморфов 4-бромбензофенона

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

*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 5 июня 2013 г., после переработки 10 июля 2013 г.

Интегральные и время-разрешенные спектры фосфоресценции моноклинного (М-форма) и триклинного (Т-форма) полиморфов измерены при температурах 293, 77 и 1,6 К. Определены параметры кинетики затухания наиболее значимых полос. При комнатной температуре интегральные спектры обоих полиморфов имеют четко выраженный мономерный характер с весьма близкими значениями энергии максимумов полос. Интегральные спектры обоих полиморфов при 77 К также имеют мономерный характер и близкие значения времен затухания 0–0 полосы, однако наблюдаются и полосы другой мономерной серии, существенно смещенной относительно главной более интенсивной серии. Времена затухания 0–0 полос полиморфов при 77 К близки, в отличие от комнатной температуры, при которой эта полоса в Т-полиморфе затухает в три раза медленнее. Общий вид интегральных спектров обоих полиморфов при 1,6 К также имеет мономерный характер, однако формы 0–0 полос имеют существенные и значимые различия. Основываясь на известных данных о структуре полиморфов, предложена одномерная модель и в рамках жесткой связи рассчитаны соответствующие спектры триплетных экситонов, из которых следует, что ширина зоны экситона Δ в Т-форме примерно в четыре раза шире, чем в М-форме. Поэтому коэффициент туннельной диффузии, пропорциональный Δ^2 , в Т-форме должен быть на порядок больше, чем в М-форме. Сравнительный анализ интегральных спектров фосфоресценции при 1,6 К дает основание для заключения, что диффузия в Т-форме значительно эффективнее, в соответствии с качественными выводами нашей теории.

Інтегральні та час-розділені спектри фосфоресценції моноклінного (М-форма) та триклінного (Т-форма) поліморфів 4-бромбензофенону були виміряні при температурах 293, 77 та 1,6 К та визначені параметри кінетики згасання найбільш значущих смуг. При кімнатній температурі інтегральні спектри обох поліморфів мають чітко виражений мономірний характер з вельми близькими значеннями енергії максимумів смуг. Інтегральні спектри обох поліморфів при 77 К також мають мономірний характер та близькі значення часів згасання 0–0 смуги, однак спостерігаються і смуги іншої мономірної серії, суттєво зсунутої відносно головної більш інтенсивної серії. Часи згасання 0–0 смуг поліморфів при 77 К близькі, на відміну від кімнатної температури, при якій ця смуга в Т-поліморфі згасає у три рази повільніше. Загальний вигляд інтегральних спектрів обох поліморфів при 1,6 К в цілому також має мономірний характер, однак форми 0–0 смуг мають суттєві та значущі відмінності. Базуючись на певних даних структури поліморфів, запропоновано одновимірну модель, та в межах жорсткого зв'язку розраховано відповідні спектри триплетних екситонів, з яких випливає, що ширина зони екситону Δ в Т-формі приблизно у чотири рази ширше, ніж у М-формі. Тому коефіцієнт тунельної дифузії, який пропорційний Δ^2 , в Т-формі повинен бути на порядок більше, ніж у М-формі. Порівняльний аналіз інтегральних спектрів фосфоресценції при 1,6 К дає підставу для висновку, що дифузія в Т-формі значно ефективніша, відповідно до якісних висновків нашої теорії.

PACS: 33.50.Dq Спектры флюоресценции и фосфоресценции;
71.35.-y Экситоны и другие явления;
78.47.jd Время-разрешенная люминесценция.

Ключевые слова: 4-бромбензофенон, полиморфы, фосфоресценция, триплетный экситон, диффузия экситонов.

1. Введение

Бензофенон и его производные представляют собой прекрасные модельные объекты для исследования взаимосоотношения «структура–свойства» в физике твердого тела. 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 либо образовывать стекло, транспорт синглетных и триплетных экситонов, возможность образовывать эксимерные состояния в твердой фазе и др. Прогресс вычислительной техники позволяет детально изучать энергетический спектр изолированной молекулы и влияние на него кристаллического окружения, хотя и в меньшей степени, что дает возможность сопоставить эти данные с результатами оптических, термодинамических и резонансных экспериментов.

Бензофенон в его стабильной форме [1] — один из первых органических кристаллов, в которых экспериментально определены [2] матричные элементы обменного взаимодействия для трех кристаллографических направлений. Исходя из того факта, что наибольший из этих элементов ($J = 0,23 \text{ см}^{-1}$) существенно (в 3–8 раз) превосходит значения для остальных двух направлений, можно было заключить, что обменный транспорт триплетных экситонов имеет квазиодномерный характер. Несмотря на весьма малое значение J , было доказано [3], что транспорт триплетных экситонов весьма эффективен для доставки энергии возбуждения к ловушкам. В нашем распоряжении не было данных о величине J в кристаллах 4-бромбензофенона (4-BrBP), однако, исходя из структурных данных (в частности, взаимных расположений соседствующих молекул) для незамещенного бензофенона [1] и титульного кристалла [4], можно предположить, что и характерная ширина зоны триплетных экситонов, и квазиодномерный характер их транспорта в полиморфах 4-BrBP не должны сильно отличаться от соответствующих данных для незамещенного бензофенона.

Каждый из изомеров монобромзамещенного бензофенона обладает уникальными свойствами и как молекула, и как конденсированные фазы. В настоящей статье приведены результаты изучения фосфоресценции полиморфов 4-бромбензофенона. Большое преимущество этого соединения — его способность кристаллизоваться в два полиморфа, что позволяет проводить их сравнительное исследование в стремлении понять различия в его свойствах и физические причины этих различий.

Структура двух полиморфов 4-бромбензофенона в кристаллическом состоянии была определена при нескольких температурах [4], что способствует установ-

лению причин, лежащих в основе наблюдаемых различий. Спектры фосфоресценции, как интегральные, так и время-разрешенные в микросекундном диапазоне, измерены для трех температур (293, 77 и 1,6 К). Особое внимание обращено на различия в спектрах фосфоресценции при 1,6 К, когда влияние транспорта триплетных экситонов на спектры фосфоресценции велико. Эти различия проанализированы на качественном уровне, исходя из реальной структуры полиморфов, что составило предмет краткого сообщения [5].

2. Методика эксперимента

Исходным материалом для приготовления образцов пара-бромбензофенона (4-BrBP) служил реактив марки «чистый» производства фабрики химических реактивов (Львов, Украина). Для дополнительной очистки вещества использован метод градиентной сублимации. Кристаллы выращивали с использованием двух методик, описанных ранее [4]. Как показали рентгенографические исследования [4], микрокристаллы, выращенные методом сублимации, имеют моноклинную структуру (М-форма), в то время как кристаллы, выращенные методом Бриджмена из очищенного вещества, имели триклинную структуру (Т-форма). Следует отметить существенное различие в морфологии кристаллов полиморфов. Триклинные кристаллы представляли собой монокристаллические пластины, все три размера которых составляли от 1 до 5 мм. Моноклинные образцы представляли собой механическую смесь очень мелких иглообразных кристаллитов с типичными размерами $0,2 \times 0,3 \times 3$ мм. Для измерения синглет-синглетного поглощения кристаллы Т-формы были отшлифованы и отполированы в виде тонких прямоугольных пластинок. Несколько таких пластинок наклеивали заподлицо на подложку, в результате чего получался составной образец с поперечными размерами 8×5 мм и толщиной порядка 100 мкм. Образцы М-формы были получены путем вакуумной сублимации очищенного вещества на прямоугольные кварцевые подложки размером $15 \times 10 \times 1$ мм и имели толщину порядка 100 мкм. В табл. 1 приведены некоторые данные для полиморфов 4-BrBP [4].

Таблица 1. Структурные данные и температуры плавления T_{melt} двух полиморфов пара-бромбензофенона

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{BrO}$ (4-BrBP)	Z	Плотность, г/см^3	T_{melt} , К
М-форма, $P2_1/c$	4	1,647(3)	$355,2 \pm 0,1$
Т-форма, $\bar{P}1$	2	1,646(3)	$354,0 \pm 0,2$

Спектры фосфоресценции и синглет-триплетного поглощения кристаллов полиморфов 4-BrBP были измерены на автоматизированной установке. В качестве спектрального прибора использован светосильный двойной монохроматор ДФС-12 с обратной линейной дис-

персией 5,2 Å/мм. При исследованиях флуоресценции полиморфов возбуждение исследуемого образца в области синглет-синглетного поглощения осуществлялось с помощью частотного импульсного азотного лазера ЛГИ-21 с длительностью импульса 10 нс и длиной волны излучения 337 нм, которая оказалась весьма близка к максимуму полосы $0 \rightarrow 3$ в спектрах поглощения обеих форм (детальное обсуждение см. в разд. 3.1). Приемником излучения образца служил фотоэлектронный умножитель ФЭУ-106, работающий в режиме счета фотонов. Измерения при 1,6 и 77 К проводили в гелиевом и азотном криостатах. Спектры синглет-синглетного поглощения полиморфов 4-BrBP при комнатной температуре измерены на спектрофотометре SPECORD US VIS. Все спектры в окончательном виде, представленные в настоящей статье, скорректированы на спектральную чувствительность установки и, за исключением особо оговоренных случаев, нормированы на соответствующее максимальное значение.

Более подробно экспериментальная установка для измерения интегральных и время-разрешенных спектров флуоресценции описана ранее [6].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Температура 293 К

На рис. 1 представлены интегральные спектры флуоресценции кристаллов двух полиморфов 4-BrBP при комнатной температуре. Эти мономерные спектры типичны для всех производных бензофенона только при низких температурах [7,8]; при комнатной температуре спектры флуоресценции имеют мономерный характер только в незамещенном бензофеноне (см. [9] и цитированную там литературу). Характерная особенность этих спектров — наличие мономерной серии перекрывающихся колебательных полос моды растяжения-сжатия C=O группы (расстояние между двумя соседними максимумами полос $\approx 1495 \text{ см}^{-1}$). Флуоресценция в полиморфах 4-BrBP, как и в незамещенном бензофеноне, относится к электронным переходам с триплетного уровня $\pi\pi^*$ -типа, поэтому в колебательной структуре спектра флуоресценции колебания карбонильной группы проявляются наиболее сильно. Спектральные положения колебательных полос для обоих полиморфов (рис. 1) практически совпадают, наблюдается лишь небольшое различие в относительной интенсивности некоторых полос. Наибольшая интенсивность в спектрах флуоресценции полиморфов соответствует $1 \leftarrow 0$ колебательному переходу. Согласно принципу Франка-Кондона, это должно свидетельствовать об изменении межъядерного расстояния в молекуле 4-BrBP при электронном возбуждении, что можно пояснить следующими рассуждениями.

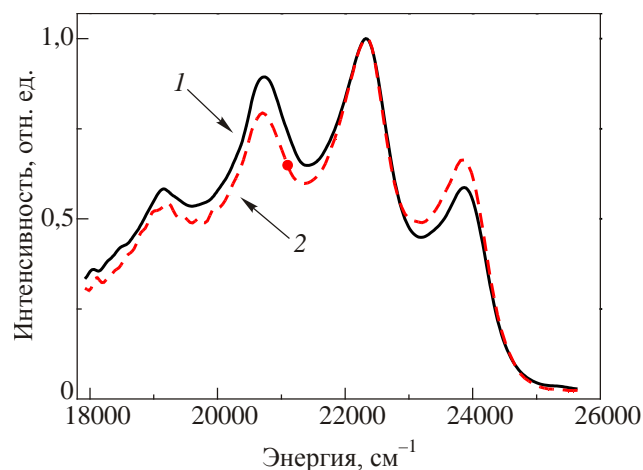


Рис. 1. Интегральные спектры флуоресценции кристаллов двух полиморфов 4-BrBP при комнатной температуре: М-форма (1), Т-форма (2).

Спектр синглет-синглетного поглощения М-формы при комнатной температуре (рис. 2) представляет собой серию перекрывающихся колебательных полос C=O группы с расстоянием между соседними максимумами полос приблизительно 1120 см^{-1} . Таким образом, частота колебаний карбонильной группы при возбуждении молекулы 4-BrBP в кристалле М-формы в S_1 -состоянии уменьшается на 375 см^{-1} . Для Т-формы нам удалось определить низкоэнергетический край синглет-синглетного поглощения, но не удалось получить колебательные повторения с хорошим разрешением из-за низкого качества образца. 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.

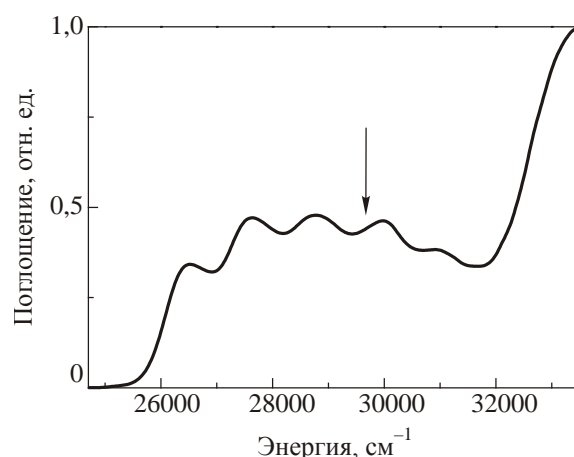


Рис. 2. Спектр синглет-синглетного поглощения ($S_0 \rightarrow S_1$) М-полиморфа 4-BrBP при $T = 293 \text{ К}$. Стрелка показывает частоту возбуждающего лазера, использованного при исследовании флуоресценции.

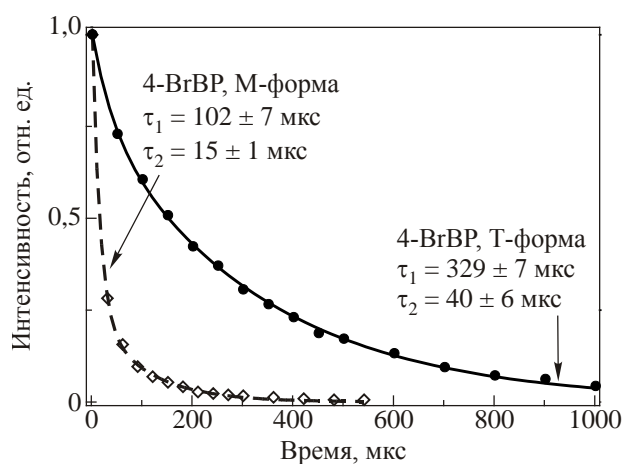


Рис. 3. Кинетика затухания 0–0 полосы фосфоресценции в полиморфах 4-BrBP при температуре 293 К.

Заметное уменьшение частоты колебаний C=O группы в М-форме свидетельствует о том, что ширина соответствующей потенциальной ямы терма S_1 отличается от таковой в основном S -состоянии. Это, в частности, означает, что максимум волновой функции основного колебательного состояния заметно смещен относительно такового в S_1 -состоянии. Можно ожидать, что ширина терма T_1 будет отличаться от S_1 , а это значит, что фосфоресцентные переходы $1 \leftarrow 0$, имеющие волновую функцию с двумя максимумами, будут характеризоваться большими матричными элементами перехода по сравнению с переходами $0 \leftarrow 0$.

Положения максимумов 0–0 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 заметно меньше ($\approx 0,29$ эВ). Это может свидетельствовать о том, что «встраивание» возбужденной молекулы среди ее кристаллического окружения несколько облегчено для триклинного полиморфа.

Кинетика затухания 0–0 полос в обоих полиморфах представлена на рис. 3. 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 потом, после кросс-конверсии, в T_1).

3.2. Температура 77 К

На рис. 4 представлены интегральные спектры фосфоресценции полиморфов 4-BrBP при температуре 77 К. 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

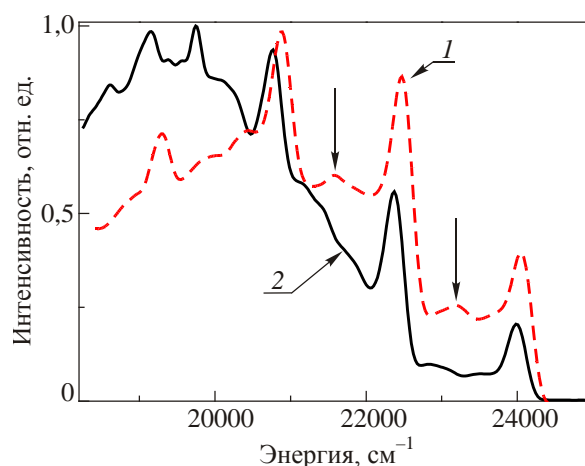


Рис. 4. Интегральные спектры фосфоресценции полиморфов 4-BrBP при температуре 77 К. М-форма (1), Т-форма (2). Вертикальные стрелки указывают на полосы сопутствующей мономерной серии.

имеют несколько необычных особенностей. Во-первых, спектры невозможно четко разделить на полосы $N \leftarrow 0$ с $N \leq 5$, потому что, начиная примерно с 22000 cm^{-1} , они накладываются на широкую полосу, которая весьма интенсивна в триклинной форме и менее интенсивна в моноклинной. Эту полосу обычно связывают с экситон-фононным взаимодействием [10]. Во-вторых, кроме серии полос с сопутствующими фононными крыльями, наблюдаются слабовыраженные, предположительно, почти эквидистантные полосы (две из которых отмечены на рис. 4 направленными вниз стрелками) с максимумом начальной полосы приблизительно при 23100 cm^{-1} , которые можно было бы отнести к мономерной серии, происхождение которой не понятно. Наличие двух мономерных серий в спектрах фосфоресценции 2-бромбензофенона объяснялось кардинальным изменением конформации молекулы при ее возбуждении на уровень S_1 [7]. Однако соответствующие расчеты из первых принципов показали (см. обсуждение в [7]), что изолированная молекула 4-бромбензофенона при возбуждении не претерпевает сильного изменения конформации. Наличие двух мономерных серий при более низких температурах наблюдалась в α - и β -фазах незамещенного бензофенона [11]; предполагалось, что ее появление связано с разупорядоченными молекулами в местах дефектов решетки.

Для обоих полиморфов проведены исследования по определению параметров кинетики высвечивания. На рис. 5 приведены время-разрешенные спектры 0–0 полос для моноклинного полиморфа 4-бромбензофенона. Картина для 0–0 полосы Т-полиморфа весьма сходна с изображенной для М-полиморфа. Зависимость интенсивностей 0–0 полос от времени для обоих полиморфов показана на рис. 6. Адекватное описание временной зависимости можно получить при использовании по крайней мере двух экспонент. По-видимому, на на-

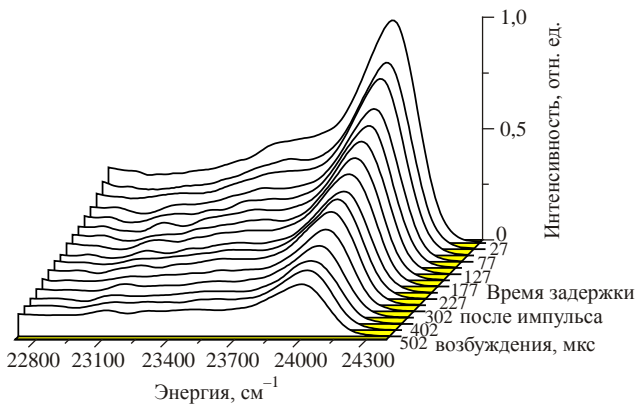


Рис. 5. Время-разрешенные спектры фосфоресценции 4-BrBP (М-форма, 0–0 полоса) при температуре 77 К.

чальном этапе затухания происходят какие-то процессы релаксации, связанные с конформационной перестройкой. Времена чисто излучательного затухания фосфоресценции у двух полиморфов весьма близки: 481 мкс для М-полиморфа и 505 мкс для Т-полиморфа. Обращает на себя внимание, что время более медленной релаксации 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.

3.3. Температура 1,6 К

При гелиевых температурах обменная энергия, определяющая ширину экситонной зоны, сравнима с тепловой. Это, с одной стороны, дает возможность наблюдать полосы поглощения и испускания 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 приведен на рис. 7 в ненормированном виде. Главное различие этих двух спектров заключается в том, что полосы в Т-форме значительно более четко

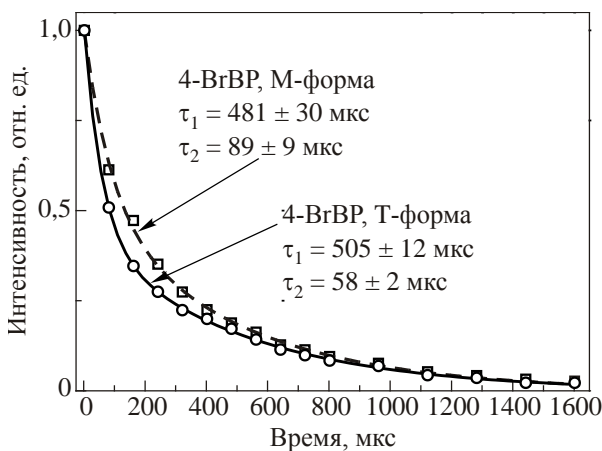


Рис. 6. Кинетика затухания 0–0 полос фосфоресценции двух полиморфов 4-BrBP при температуре 77 К.

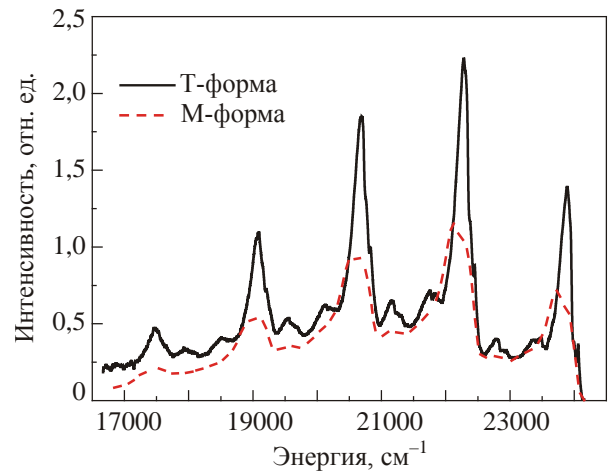


Рис. 7. Полные интегральные спектры фосфоресценции полиморфов 4-BrBP при температуре 1,6 К.

выражены и меньше уширены по сравнению с М-формой. В связи с проблемой транспорта триплетных экситонов нас интересуют 0–0 полосы, которые при низких температурах претерпевают наиболее заметные изменения, вызванные переносом возбуждений к ловушкам. Поэтому эти части спектров были зарегистрированы с значительно лучшим разрешением, чем использованное при получении спектров на рис. 7. На рис. 8 приведены участки спектров высокого спектрального разрешения двух полиморфов 4-BrBP при гелиевой температуре в районе 0–0 полосы. В отличие от более высоких температур, спектры фосфоресценции в районе 0–0 полосы у двух исследованных полиморфов при гелиевой температуре имеют существенные различия. Ниже проанализируем эти различия, сравнивая характер чередования молекул в кристаллических решетках полиморфов. Здесь же отметим, что положения узких полос (см. рис. 9), отвечающих излучению из зоны триплетного экситона и соответствующего поглощения в ту же зону в обоих полиморфах,

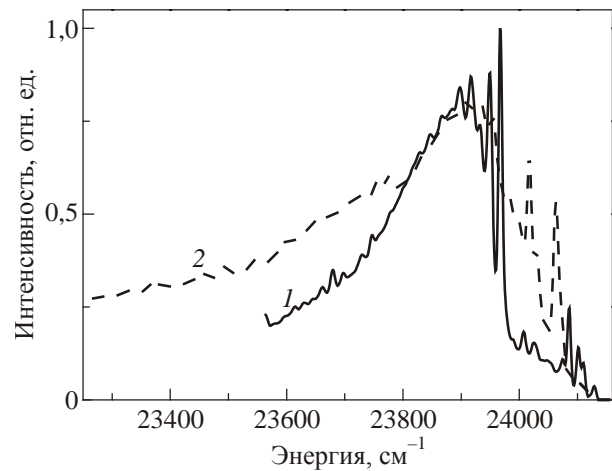


Рис. 8. Интегральные спектры фосфоресценции высокого спектрального разрешения в районе 0–0 полос полиморфов 4-BrBP при температуре 1,6 К. Т-форма (1), М-форма (2).

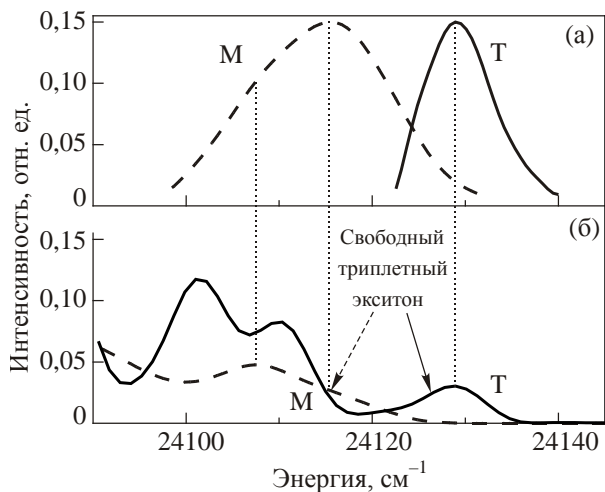


Рис. 9. Спектры поглощения (а) и интегральные спектры фосфоресценции (б) свободного экситона на рис. 8 в увеличенном масштабе. Обращает на себя внимание большая ширина и структурированность полосы в М-форме. Пунктиром обозначены центр полосы в Т-форме и двух компонент в М-форме.

практически совпадают. Для того чтобы понять, о чем идет речь, заметим, что полоса в М-форме значительно шире и состоит из двух компонент, которые хорошо разрешаются в лоренцевом либо гауссовом приближении. Интересно, что соотношения интенсивностей компонент в свечении и поглощении в М-форме противоположны. Следует также отметить, что положения полос высвечивания из свободного триплетного экситона у двух полиморфов заметно (около 27 см⁻¹) различаются (см. рис. 9).

Анализ кинетики затухания 0–0 полосы при гелиевой температуре не корректен, поскольку большая часть высвечивания происходит на ловушках. Однако в связи с последующим анализом низкотемпературных спектров определен интерес представляют данные о кинетике излучения из состояний свободного экситона. На рис. 10 и 11 приведен набор последовательных время-разрешенных спектров экситонных полос

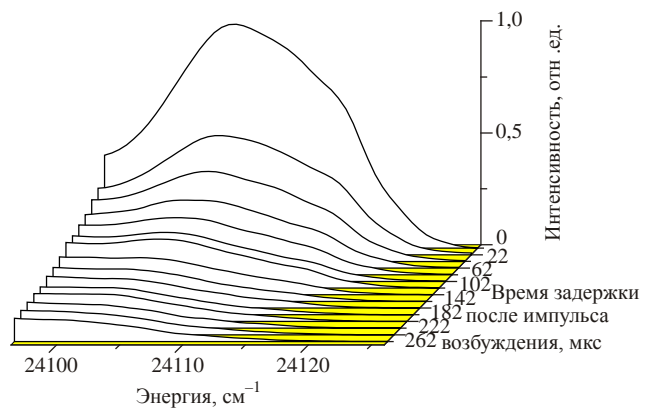


Рис. 10. Время-разрешенные спектры фосфоресценции в области экситонной полосы М-формы 4-BrBP при температуре 1,6 К.

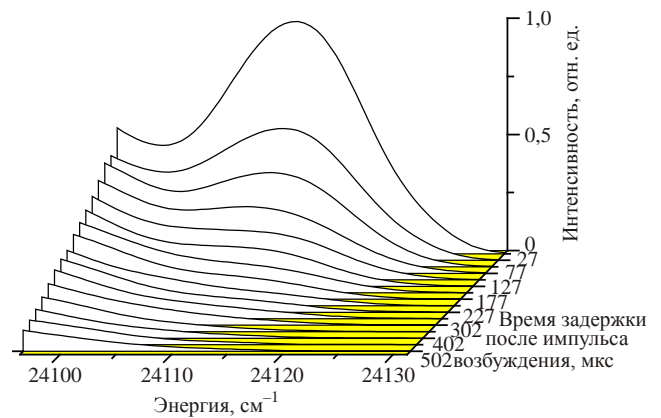


Рис. 11. Время-разрешенные спектры фосфоресценции в области экситонной полосы Т-формы 4-BrBP при температуре 1,6 К.

для М- и Т-формы соответственно. В Т-полиморфе форма полосы свободного экситона симметрична и близка к лоренцевой, что свидетельствует о слабом электрон-фононном взаимодействии [10]. В М-полиморфе экситонная полоса имеет структуру, составляющие которой, по-видимому, имеют различающуюся кинетику. Время затухания экситонной полосы (рис. 12) в триклинном полиморфе (56,2 мкс) несколько больше, чем в моноклинном (46,1 мкс).

3.4. Транспорт триплетных экситонов

Кристаллы двух полиморфов 4-бромбензофенона предоставляют редкую возможность провести сравнительный качественный анализ параметров диффузии триплетных экситонов. Кратко изложим суть наших соображений и выводов, опубликованных ранее в кратком сообщении [5].

Прежде всего сравним взаимное расположение молекул в кристаллах обеих форм [4] при температуре

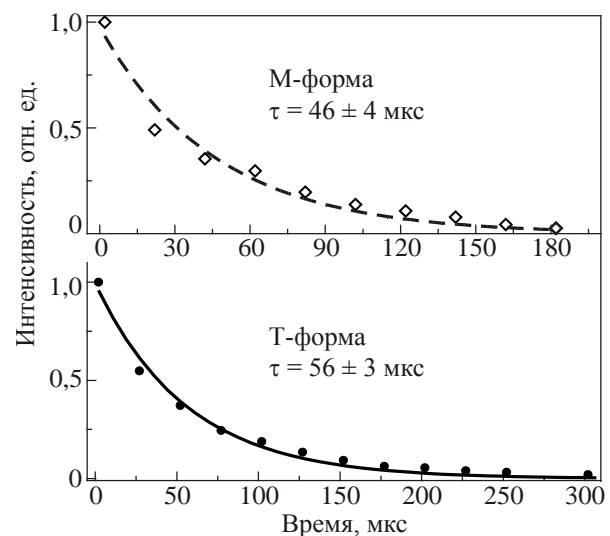


Рис. 12. Кинетика затухания экситонной полосы фосфоресценции в обоих полиморфах 4-BrBP при температуре 1,6 К.

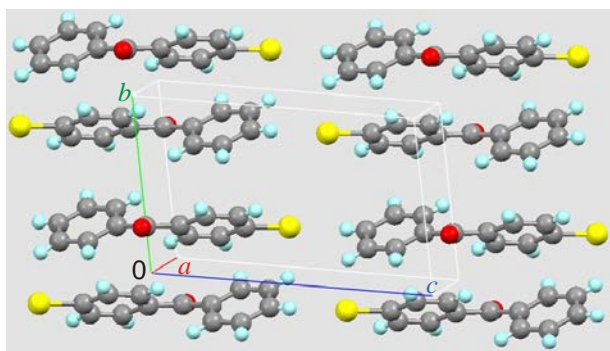


Рис. 13. Чередование молекул в триклинном полиморфе 4-BrBP при 100 К согласно структурным данным [4].

100 К, представленные на рис. 13 и 14. Как и во многих других молекулярных кристаллах, триплетные возбуждения имеют существенно двумерный и, в значительной мере, даже квазиодномерный характер: перенос возбуждения между молекулами, которые контактируют встык (на обоих рисунках — между молекулами из соседних стопок), практически отсутствует. Максимальное перекрытие π -орбиталей, обеспечивающее когерентный перенос возбуждения на соседнюю молекулу, достигается в пределах стопок, изображенных на указанных рисунках. Вероятность переноса в перпендикулярном направлении (на рисунках — за или перед изображенными стопками) в незамещенном бензофеноне [2] примерно в три раза меньше. Можно ожидать, что в 4-BrBP это соотношение не будет сильно отличаться. Поэтому, избегая излишних усложнений, которые не могут изменить картину качественно, будем считать движение экситонных возбуждений одномерным вдоль соответствующих стопок, изображенных на рисунках. Поскольку вероятность переноса возбуждения мала по сравнению с другими энергетическими параметрами, хорошим приближением является приближение сильной связи, в рамках которого соответствующая задача о спектре решается просто.

Обратим внимание на то, что в Т-полиморфе имеется два различающихся типа молекул, представители

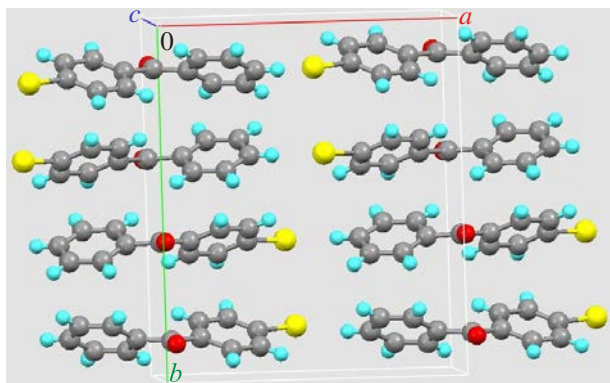


Рис. 14. Чередование молекул в моноклинном полиморфе 4-BrBP согласно структурным данным [4] при 100 К.

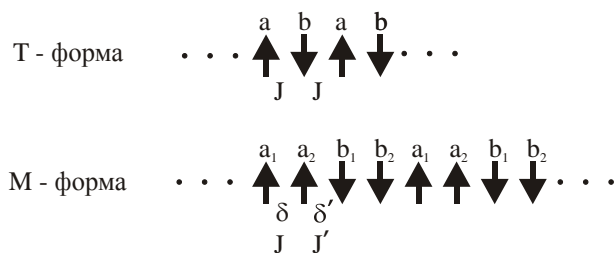


Рис. 15. Схематическое представление порядка чередования молекул в полиморфах 4-BrBP.

которых чередуются между собой. Эта ситуация требует знания одного межмолекулярного расстояния и одного интеграла перекрытия. В М-форме чередование молекул сложнее (см. рис. 14), в результате чего полное описание требует введения четырех независимых типов молекул, двух интегралов перекрытия и двух межмолекулярных расстояний. Эти две ситуации изображены схематически на рис. 15. Поскольку интегралы перекрытия J_1 и J_2 , а также расстояния δ_1 и δ_2 не могут различаться значительно, в целях получить качественную картину полагаем их взаимно равными. В результате получим, что спектр в Т-форме значительно шире, чем в М-форме [5].

Проблема обменного транспорта триплетных экситонов в органических кристаллах может считаться в основном изученной. В качестве примера, имеющего общие для таких кристаллов выводы, можно привести результаты исследований на кристалле нафталина. Эти кристаллы с примесями, концентрация и характер которых хорошо известны [12], были изучены в целях установления смены механизмов подвижности триплетных экситонов. Эти данные были проанализированы [13] на основе известного [14] решения соответствующего Master Equation для экситонных возбуждений. К тому времени были известны [15] обменные интегралы J для ближайших ($J = 1,16 \text{ см}^{-1}$) и следующих ($J = 0,63 \text{ см}^{-1}$) соседей. Важным выводом этих и подобных работ было то, что, если изучаемые кристаллы не являются идеально бездефектными, то коэффициент диффузии D таких узкозонных квазичастиц, как триплетные экситоны, подчиняется соотношению $D = \Delta^2/\gamma$, где Δ — ширины экситонной зоны, а γ — параметр, определяемый совокупностью таких тормозящих факторов, как фононы, искажения решетки и статические дефекты структуры. Из этого следует, что при прочих условиях, которые можно считать близкими, коэффициент диффузии в Т-полиморфе должен быть значительно больше, чем в М-полиморфе. Для сравнения этих качественных выводов с данными флуоресценции рассмотрим рис. 8, на котором интегральные спектры нормированы так, чтобы максимумы 0-0 полос примерно совпадали. Для каждого полиморфа на плавном фоне, соответствующем переходам с возбуждением внутренних и кристаллических колебательных мод,

имеются острые пики, которые возникают в результате высвечивания из локализованных ловушек различной мощности. Очевидно, что плавный фон свечения М-формы заметно выше, чем у Т-формы, что означает, что у М-формы большая часть триплетных экситонов не успевает достигнуть ловушек и высвечивается в регулярных областях кристалла. Следует добавить, что морфология кристалла М-полиморфа такова, что именно в этой форме можно ожидать большей концентрации дефектов (ловушек) и большей 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 полосы свободного экситона дает возможность оценить эффективность переноса энергии триплетными экситонами. Используя значение времени затухания соответствующей полосы, например для Т-полиморфа (см. рис. 12), равное (56 ± 3) мкс, и зная характерные значения [16] $D = 10^{-7}$ см²/с для коэффициента диффузии триплетного экситона в незамещенном бензофеноне, с помощью формулы Эйнштейна для квазиодномерного движения $r^2 = 2D\tau$ получим вполне разумную оценку для средней длины свободного пробега до излучения $r \simeq 335$ Å. Если в качестве межмолекулярного расстояния выбрать расстояние между углеродами кетона соседних молекул при 100 К (3,487 Å), то средняя длина свободного пробега составляет около 100 молекул.

4. Выводы

Измеренные в настоящей работе интегральные спектры фосфоресценции двух полиморфов имеют мономерный характер во всем температурном интервале от 1,6 до 293 К. Анализ время-разрешенных спектров показал, что характерные времена затухания 0–0 полос двух полиморфов существенно по-разному меняются с температурой. При вполне объяснимом росте скорости излучательной релаксации в обоих полиморфах при повышении температуры наблюдается сильное различие в «скорости» указанного изменения: в М-форме ускорение при повышении температуры происходит значительно сильнее.

Форма интегральных 0–0 полос полиморфов при 77 и 293 К весьма схожа, но при гелиевых температурах заметно отличается, причем в М-полиморфе интенсивность излучения не из ловушек заметно выше, чем в Т-полиморфе. Для интерпретации этих различий предложена одномерная модель туннельного переноса триплетных экситонов, которая основывается на реальных структурах решетки полиморфов. Из этой модели следует, что зона триплетных возбуждений в три-

клинном полиморфе существенно шире, чем в моноклинном. Это означает, что в Т-полиморфе триплетный экситон имеет больше возможности достичь ловушек, из которых и происходит высвечивание. Таким образом, выводы теории качественно согласуются с косвенными свидетельствами эксперимента. Следует отметить, что в настоящей работе впервые проведен, хотя и качественный, сравнительный анализ эффективности транспорта триплетных экситонов у двух полиморфов.

Авторы выражают искреннюю благодарность П.В. Зиновьеву за ценные критические замечания.

1. H. Kutzke, H. Klapper, R.B. Hammond, and K.J. Roberts, *Acta Crystallogr. B* **56**, 486 (2000).
2. R.M. Hochstrasser and T-S. Lin, *J. Chem. Phys.* **49**, 4929 (1968).
3. R.M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* **40**, 1038 (1964).
4. M.A. Strzhemechny, V.N. Baumer, A.A. Avdeenko, O.S. Pyshkin, R.V. Romashkin, and L.M. Buravtseva, *Acta Crystallogr. B* **63**, 296 (2007).
5. M.A. Strzhemechny, D.I. Zloba, O.S. Pyshkin, and L.M. Buravtseva, *Phys. Chem. Lett.* **565**, 61 (2013).
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**, 480 (2009)].
7. A.A. Avdeenko, O.S. Pyshkin, V.V. Eremenko, M.A. Strzhemechny, L.M. Buravtseva, and R.V. Romashkin, *Fiz. Nizk. Temp.* **32**, 1355 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 1028 (2006)].
8. Д.И. Злоба, О.С. Пышкин, Л.М. Буравцева, М.А. Стржемечный (готовится к печати).
9. В.І. Мельник, *Спектрально-люмінесцентні дослідження триплетних станів молекулярних систем*, дисертація док. фіз-мат. наук, Київ (2006).
10. Э.А. Силиньш, М.В. Курик, В. Чапек, *Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах: явления локализации и поляризации*, Зинатне, Рига (1988).
11. В.И. Мельник, К.И. Нелипович, М.Т. Шпак, *Изв. АН СССР, сер. физическая*, **44**, 827 (1980).
12. S.T. Gentry and R. Kopelman, *J. Chem. Phys.* **81**, 3014 (1984).
13. S.T. Gentry and R. Kopelman, *J. Chem. Phys.* **81**, 3022 (1984).
14. R.F. Loring, H.C. Andersen, and M.D. Fayer, *J. Chem. Phys.* **76**, 2015 (1982).
15. U. Doberer, H. Port, and H. Benk, *Chem. Phys. Lett.* **85**, 253 (1982).
16. J.L. Laporte, Y. Rousset, P. Ranson, and P. Peretti, *Chem. Phys. Lett.* **51**, 561 (1977).

Phosphorescence of 4-bromobenzophenone polymorphs

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

The integrated and time-resolved phosphorescence spectra of the monoclinic (M-form) and triclinic (T-form) polymorphs of 4-bromobenzophenone have been mea-

sured at three temperatures 293, 77 and 1.6 K as well as the parameters of the emission kinetics of the most important bands have been determined. The room-temperature integrated spectra of both polymorphs have a clear monomeric structure with quite close values of the band energies. The integrated spectra at 77 K are also monomeric and have close decay times of the 0–0 band, however the spectra feature another monomeric series, less intensive compared with the main one and considerably shifted to red. The 0–0 band decay times in both polymorphs at 77 K are close, unlike at room temperature, at which the decay in the T-form is three times slower than in the M-form. The general shape of integrated spectra of both polymorphs at 1.6 K is in general monomeric, yet the contour of the 0–0 bands has essential and meaningful differences. Based on the actual crystal structure of the polymorphs, a one-dimensional model is suggested and, within the tight-binding approach the correspond-

ing energy spectra of triplet excitons have been calculated to conclude that the exciton band width Δ in the T-form is roughly four times wider than in the M-form. Therefore, the tunnel diffusion coefficient, which is proportional to Δ^2 , in the T-form is expected to exceed that in the M-form by an order of magnitude. Comparative analysis of the integrated phosphorescence spectra at 1.6 K gives grounds to assert that the diffusion of triplet excitons in the T-form is substantially faster, in agreement with the qualitative conclusions of our theory.

PACS: 33.50.Dq Fluorescence and phosphorescence spectra;

71.35.-y Excitons and related phenomena;

78.47.jd Time resolved luminescence.

Keywords: 4-bromobenzophenone, polymorphs, phosphorescence, triplet exciton, diffusion of excitons.