

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР  
ім. Б.І. ВЕРКІНА

Злоба Денис Іванович



УДК 535.373, 547.631.6

СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ  
МОНО-БРОМЗАМІЩЕНИХ БЕНЗОФЕНОНІВ

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2016

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.І. Веркіна Національної академії наук України

**Науковий керівник:** член-кореспондент НАН України,  
доктор фізико-математичних наук, професор  
**Стржемечний Михайло Олексійович**,  
Фізико-технічний інститут низьких температур  
ім. Б.І. Веркіна НАН України,  
завідувач відділу  
структурних досліджень твердих тіл  
при низьких температурах

**Офіційні опоненти:** доктор фізико-математичних наук, професор,  
**Остапенко Ніна Іванівна**,  
Інститут фізики НАН України,  
провідний науковий співробітник  
відділу фотоактивності

доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник,  
**Єфімова Світлана Леонідівна**,  
Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України,  
завідувач відділу нанокристалічних матеріалів

Захист відбудеться “ 24 ” січня 2017 р. о 15.00 годині на засіданні Спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03 при Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Науки 47.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Науки 47.

Автореферат розісланий “ 21 ” грудня 2016 р.

Вчений секретар  
Спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03



Юзефович О.І.

## Загальна характеристика роботи

### Актуальність теми

Органічні тверді тіла (кристали та нерегулярні структури) складають предмет досліджень, кінцевою метою яких є, по-перше, повне розуміння природи явищ, які спостерігаються в цих конденсованих системах, по-друге, розробка практично важливих застосувань в усіх галузях людської діяльності (оптичні пристрої, медицина, технологічні завдання та інше). Серед органічних сполук так званої «малої органіки» бензофенон та його похідні виділяються особливо як з точки зору фундаментальних властивостей, так і практичних застосувань. Наприклад, важко переоцінити значення бензофенону у фармакології: в процесі виробництва великої частини сучасних лікарських препаратів в якості початкової сполуки використовують молекулу бензофенону. Суттєве значення має бензофенон і для розуміння фундаментальних фізичних явищ. Саме кристалічний бензофенон є тою молекулярною речовиною, в якій вперше було відкрито явище поліморфізму.

Молекула бензофенону має ряд особливостей, які дозволяють досліджувати природу явищ і визначати взаємозв'язок властивостей молекули та відповідного твердого тіла (кристалу або скла). Важливість такої властивості молекули бензофенону, як її «нежорсткість», дозволяє вивчати роль взаємодії внутрішньомолекулярних мод та кристалічних збуджень (фононів, екситонів, ексимерів і т. ін.). Зокрема, загальноприйнятим прийомом є порівняльний аналіз усіх властивостей вихідного бензофенону та його заміщених варіантів. Ця дисертація присвячена виявленню та інтерпретації структурних, оптичних і термодинамічних властивостей трьох кристалів моно-бромзаміщених бензофенонів.

Основною конструктивною ідеєю даної роботи є підхід «структура-властивість», який останні роки використовується у дослідженнях властивостей твердих тіл (як склоподібних, так і кристалічних). Цей підхід передбачає встановлення науково обґрунтованого зв'язку між структурою та всіма властивостями досліджуваної речовини у відповідному агрегатному стані. При цьому «структура» розуміється у широкому сенсі, що включає і будову молекули як в ізольованому стані, так і у складі кристалу та/або скла, а також структура речовини в її кристалічному або аморфному (склоподібному) станах. Особливу роль в дослідженнях в рамках підходу «структура-властивість» грають зовнішні параметри і, зокрема, температура. Зазначений підхід не тільки дозволяє обґрунтовано інтерпретувати явища, які спостерігаються, але й передбачати нові властивості. Крім того, цей підхід буде сприяти розвитку та вдосконаленню комп'ютерного моделювання мікроскопічних фізичних об'єктів (молекул, кластерів), що зменшить розбіжності в кількісних даних між теорією та експериментом.

Фотофізичні ефекти збуджених триплетних станів мають велике значення для розуміння процесів в фотофізиці (створення та модернізація різних електронних пристроїв на основі органічних матеріалів) і фотохімії (процеси фотосинтезу в біологічно активних середовищах) саме тому бензофенон (BP) є прекрасним модельним об'єктом для вивчення ролі процесів переносу енергії та реакційної здатності цих станів.

В даній роботі об'єктом досліджень обрано молекулярні кристали моно-бромзаміщених ізомерів бензофенону (орто-бромбензофенон – 2-BrBP, мета-бромбензофенон – 3-BrBP та пара-бромбензофенон – 4-BrBP). Головною метою було визначити, як заміщення одного атому водню в молекулі важчим атомом впливає на усі властивості такого добре вивченого об'єкту, як бензофенон. Для пошуку взаємозв'язку «структура-властивість» в цих об'єктах передбачався порівняльний аналіз люмінесцентних характеристик з використанням, як структурних даних, так і даних квантово-хімічних розрахунків, що визначає високу актуальність даної дисертаційної роботи.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами**

Дисертаційна робота виконана у відділі структурних досліджень твердих тіл при низьких температурах Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України відповідно до відомчої теми «Молекулярні тверді тіла і наноструктури при низьких температурах» (номер державної реєстрації 0107U000941, термін виконання 2007-2011 рр.) та цільової теми «Структура та низькотемпературні фізичні властивості молекулярних кристалів та вуглецевих наносистем» (номер державної реєстрації 0112U002634, термін виконання 2012-2016 рр.).

### **Мета и завдання дослідження**

Метою дисертаційної роботи є виявлення та пояснення впливу положення атомарного заміщення (тобто атому водню на важчий атом бром) в ароматичній молекулі бензофенону на спектрально-кінетичні та структурно-конформаційні властивості основного і збуджених станів як ізольованої молекули, так і кристалів моно-бромзаміщених бензофенонів. Для досягнення цілей, поставлених у дисертації, необхідно було вирішити наступні завдання:

1. Визначити відповідні методики росту кристалів всіх трьох моно-бромзаміщених ізомерів бензофенону та підготувати кристалічні зразки досліджуваних речовин.
2. Виміряти інтегральні спектри фосфоресценції досліджуваних речовин в широкому температурному діапазоні.
3. Виміряти часо-розділені спектри фосфоресценції досліджуваних речовин в широкому температурному діапазоні.
4. З використанням результатів квантово-хімічних розрахунків, а також експериментальних даних відносно оптичних, структурних та термодинамічних характеристик в широкому температурному інтервалі, сформулювати науково обґрунтовані висновки про природу виявлених аномалій та закономірностей як на мікроскопічному, так і макроскопічному рівнях.

**Об'єктом дослідження** в роботі є вплив на фізичні властивості місця заміщення атому більш важчим атомом в моно-бромзаміщених ізомерах бензофенону в кристалічному стані.

**Предметом дослідження** є встановлення взаємозв'язку між структурно-конформаційними та спектрально-кінетичними властивостями моно-бромзаміщених ізомерів бензофенону в кристалічному стані.

### **Методи дослідження**

Фотолюмінесцентна спектроскопія у видимому діапазоні частот ( $\sim 29400 - 15400 \text{ см}^{-1}$ ) і інтервалі температур 1,6 – 300 К.

Часо-розділена спектроскопія у видимому діапазоні частот ( $\sim 29400 - 15400 \text{ см}^{-1}$ ) і інтервалі температур 1,6 – 300 К.

Квантово-хімічні розрахунки за допомогою методу DFT (Density Functional Theory) для енергії та форми молекул моно-бромзаміщених ізомерів бензофенону в ізольованому стані.

Монокристалічна та полікристалічна рентгенівська дифрактометрія.

### **Наукова новизна одержаних результатів:**

1. Відновлено сценарій кардинальної зміни спектрів фосфоресценції 2-BrBP з температурою із використанням комплексу спектроскопічних даних та результатів квантово-хімічних розрахунків.
2. Виявлено та пояснено якісну відмінність в рухливості триплетних екситонів в двох поліморфах 4-BrBP, викликану несхожістю їх кристалічних структур.
3. Визначено повну структуру кристалічного 3-BrBP при кімнатній температурі.
4. Пояснено аномальну поведінку високотемпературної теплопровідності кристалу 4-BrBP, яка ґрунтується на новому нефононному механізмі, зобов'язаному переносу внутрішньомолекулярного збудження зв'язку C-Br.
5. Виміряно інтегральні спектри фосфоресценції кристалів 3-BrBP в широкій області температур від 1,5 до 300 К і виявлено їх кардинальну зміну з температурою.

Усі вище перелічені явища було виявлено та/або обґрунтовано пояснено **вперше**.

### **Практичне значення отриманих результатів**

Результати дисертації в першу чергу вносять суттєвий внесок в розуміння фундаментального зв'язку між структурою та різними властивостями в органічних кристалах. Оскільки бензофенон є типовим представником таких твердих тіл, результати дисертації щодо досліджень кристалів трьох моно-бромзаміщених бензофенонів можуть бути використані при розробці нових медикаментів та пристроїв на базі органічних люмінофорів.

### **Особистий внесок здобувача**

Дисертант приймав участь в розробці експериментальної методики вимірювання спектрів поглинання в широкому інтервалі температур та великому діапазоні ( $50000 - 12500 \text{ см}^{-1}$ ) частот. Дисертантом очищено вихідні речовини та вирощені кристали 2-BrBP, 3-BrBP і двох поліморфів 4-BrBP. Здобувачу належать результати щодо досліджень інтегральних [2, 6] та часо-розділених [2, 1] спектрів моно-бромзаміщених бензофенонів. На базі квантово-хімічних розрахунків енергії молекули з'ясовано механізм кардинальної зміни спектрів фосфоресценції кристалів 2-BrBP з температурою [1]. Проведено порівняльний аналіз структури екситонних зон двох поліморфів 4-BrBP [3] з використанням спрощеної теоретичної моделі на основі структурних даних. Запропоновано новий механізм аномальної поведінки теплопровідності 4-BrBP [4]. За його участі визначено повну кристалічну структуру 3-BrBP [5]. Проведена обробка отриманих експериментальних даних та прийнята

участь в їх обговоренні. Всі статті та доповіді написано за активної участі дисертанта і доповідалися на семінарах, конференціях та проблемних радах. Таким чином, особистий внесок дисертанта є визначальним.

### **Апробація результатів дисертації**

Результати досліджень, викладених у дисертації, були представлені на наступних конференціях:

1. 2-nd International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics – 2011" (Харків, Україна, 2011).
2. "XX International School-Seminar of Galyna Puchkovska" (Берегове, Крим, Україна, 2011).
3. "XXI International School-Seminar of Galyna Puchkovska" (Берегове, Крим, Україна, 2013).

### **Публікації**

Матеріали дисертації опубліковано в 6 статтях спеціальних наукових журналів [1-6] та у 3 [7-9] тезах конференцій.

### **Структура дисертаційної роботи**

Дисертація складається із вступу, п'яти глав, висновків і списку цитованих джерел, що містить 63 найменування. Загальний обсяг дисертації 105 сторінок, включаючи 54 рисунки (4 на окремих сторінках) та 2 таблиці.

## **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ**

У **вступі** обґрунтовано актуальність обраної теми, сформульована мета дисертаційної роботи й завдання, які необхідно вирішити для її досягнення, показана наукова новизна отриманих результатів, а також їх наукове й практичне значення, представлена загальна структура дисертаційної роботи.

У **першій главі** проведено огляд літературних даних стосовно електронної структури і збуджених станів органічних молекул, представлено відомі дані про оптичні та/або структурні властивості бензофенону, 2-BrBP і 4-BrBP. Наведена теорія триплетних екситонів в молекулярних кристалах.

Проведено огляд даних щодо фундаментальних властивостей і практичного застосування бензофенону. Проаналізована структура бензофенону, як ізольованої молекули, так і кристалу. На основі схеми електронно-коливальних рівнів конкретно для цієї речовини, обґрунтована мала ймовірність випромінювального синглет-синглетного переходу ( $S_1 \rightarrow S_0$ ), флуоресценції. Проведено аналіз спектрів фосфоресценції кристалічного бензофенону в широкому інтервалі температур.

Проаналізовано структури молекули та кристалу 2-BrBP. Завдяки конформаційній піддатливості ця речовина може легко переохолоджуватися на декілька десятків градусів і, як наслідок, легко переходити до склоподібного стану. Згадана нова поліморфна модифікація 2-BrBP, утворена внаслідок твердотільного переходу скло-кристал. Розглянуто інтегральні спектри фосфоресценції 2-BrBP. Представлена енергетична схема молекули, яка пояснює зміну інтегральних спектрів з температурою.

Висвітлено результати досліджень кристалічної структури двох поліморфів 4-BrBP та способи їх отримання. Проведений порівняльний аналіз кристалічних структур обох поліморфів.

Розглянута теорія триплетних екситонів в молекулярних кристалах. Пояснений принцип переносу енергії збудження з молекули на молекулу за участю триплетних станів. Суворий поділ руху екситону на когерентний та некогерентний процеси є деякою ідеалізацією. В реальних системах при низьких температурах можуть здійснюватися обидва типи руху. Триплетні екситони в більшості випадків стають когерентними при більш низьких температурах, ніж синглетні, так як матричний елемент резонансної взаємодії у них істотно менше.

У другій главі розглянуто методи приготування зразків та методики їх дослідження. Наведено схеми та основні характеристики експериментальних установок і детально описана методика експерименту.

Основні методи досліджень були: метод фотолюмінесцентної спектроскопії в видимому діапазоні частот і інтервалі температур 1,6 – 300 К, метод часо-розділеної спектроскопії у видимому діапазоні частот і інтервалі температур 1,6 – 300 К, а також двопробеневий метод дослідження спектрів поглинання у ближній ультрафіолетовій та видимій областях частот і інтервалі температур 5 – 300 К.

Вихідний матеріал 2-BrBP був отриманий з двох заводів, м. Шостка та м. Дніпро (колишній Дніпропетровськ), Україна. Для очищення речовини використовувався метод багаторазової перекристалізації з розчину в етанолі. Монокристали 2-BrBP, вирощені з розчину в етанолі, мали розміри близько  $1 \times 5 \times 8$  мм<sup>3</sup>. Для досліджень використовувалися кристали, які мали найкращі оптичні якості.

Зразки 4-BrBP були отримані з матеріалу номінальної виробничої чистоти заводу хімреактивів, м. Львів, Україна. Матеріал був очищений двома послідовними градієнтними сублімаціями. Моноклінний поліморф отриманий методом градієнтної сублімації. Зразки триклинного поліморфу вирощувалися модифікованим методом Бріджмена-Стокбаргера.

Для отримання кристалів 3-BrBP використовувався матеріал фірми Aldrich, який піддавався двом послідовним сублімаційним очисткам. В якості зразків використовувався полікристалічний кристал, отриманий в результаті сублімації.

Дослідження інтегральних спектрів фосфоресценції було проведено з використанням автоматизованої установки, яка зібрана на базі подвійного монохроматора ДФС-12. Вимірювання спектрів проводилося у видимому діапазоні частот ( $\sim 29400 - 15400$  см<sup>-1</sup>) і інтервалі температур 1,6 – 300 К. Фосфоресценція досліджуваного зразка, який був розташований в кріостаті, збуджувалася імпульсним азотним лазером ЛГІ-21 з довжиною хвилі випромінювання 337 нм, тривалістю імпульсу 10 нс та частотою повторення до 100 Гц. В якості приймача випромінювання зразка використовувався фотоелектронний помножувач ФЭУ-106, який працював в режимі рахування фотонів. Стабілізація температури забезпечувалася за допомогою електронного терморегулятора ТР-4. Контроль температури зразка здійснювався за допомогою вугільного напівпровідникового резистора типу ТВО.

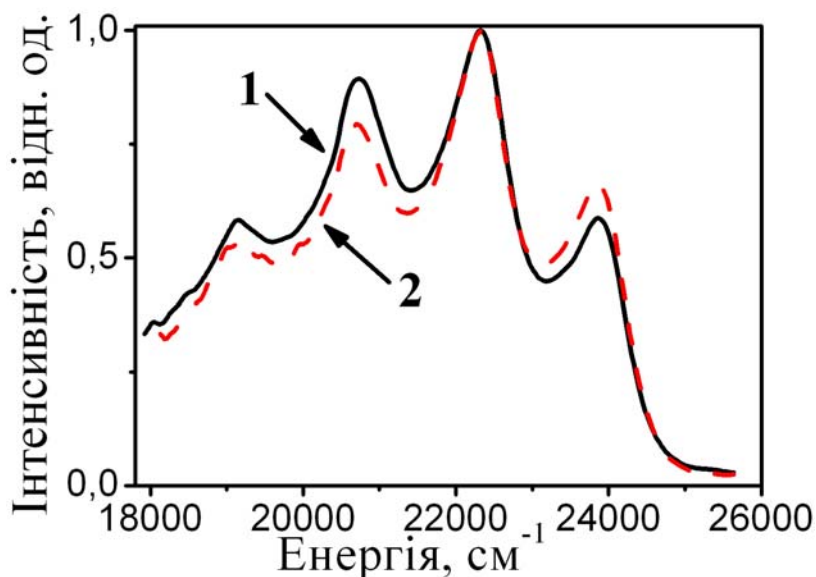
Для вимірювання часо-розділених спектрів фосфоресценції застосовувався метод, заснований на стробіюванні по входу набору лічильників імпульсами заданою тривалістю та періодом. Сигнал фотоприймача фосфоресценції ФЭУ-106 одночасно подавався на виходи всіх лічильників (в нашому випадку лічильників

було 16), які відкривалися тільки на час, визначений тривалістю стробіювального імпульсу. Для отримання цих імпульсів використовувався кварцовий генератор Г5-60. Сигнал з генератору подавався на вхід розподільника імпульсів, на виході якого формувалися імпульси для запуску азотного лазера ЛГІ-21 та серія прямокутних імпульсів для деблокування входів лічильників.

Установка для дослідження спектрів поглинання в діапазоні частот  $50000 - 12500 \text{ см}^{-1}$  і широкому інтервалі температур ( $5 - 300 \text{ K}$ ), створена на базі реєструвального спектрофотометру SPECORD UV VIS. Для можливості вимірювання спектрів поглинання в інтервалі температур від  $5 \text{ K}$  до  $300 \text{ K}$  SPECORD був оснащений двовіконним оптичним гелієвим кріостатом.

У третій главі представлено результати дослідження інтегральних та часорозділених спектрів фосфоресценції двох поліморфів 4-BrBP. Запропонована одновимірна модель енергетичних зон триплетного екситону для обох поліморфів. Ця модель базується на експериментальних даних стосовно відповідних поліморфів. Розглянута аномальна поведінка теплопровідності триклинного поліморфу 4-BrBP та запропоновано новий механізм теплопереносу, який описує її поведінку.

Ця речовина, 4-BrBP, має здібність кристалізуватися в два поліморфи, триклинний (Т-форма) та моноклінний (М-форма). На рис. 1 представлено інтегральні спектри фосфоресценції двох поліморфів 4-BrBP при кімнатній температурі.



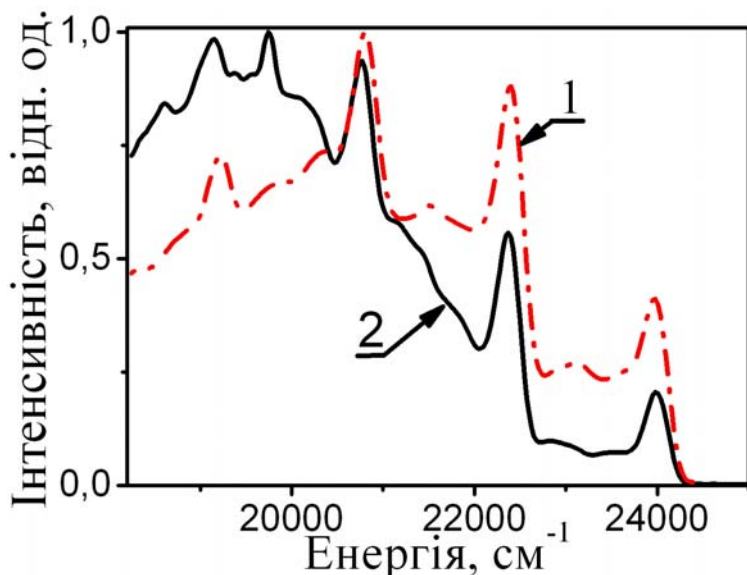
*Рис. 1. Інтегральні спектри фосфоресценції поліморфів 4-BrBP при кімнатній температурі ( $T = 293 \text{ K}$ ) [2]. 1 – М-форма, 2 – Т-форма. Спектри нормовано на власне максимальне значення інтенсивності.*

Як і в незаміщеному бензофеноні, в спектрах поліморфів 4-BrBP найбільш сильно проявляються коливання карбонільної групи ( $\text{C}=\text{O}$ ). Коливальні смуги цієї групи накладаючись одна на іншу утворюють мономірну серію. Спектральні положення коливальних смуг для обох поліморфів практично співпадають, спостерігається тільки невелика різниця в відносних інтенсивностях деяких смуг.

На рис. 2 представлено інтегральні спектри поліморфів при  $77 \text{ K}$ . Як і при кімнатній температурі, спектральні положення коливальних смуг обох поліморфів практично співпадають. При цьому самі коливальні смуги помітно вужче, ніж при кімнатній температурі. Спектри мають декілька незвичайних особливостей. По-перше, спектри неможливо розділити на коливальні смуги  $N \leftarrow 0$  з  $N \leq 5$ , тому що, починаючи приблизно з  $22000 \text{ см}^{-1}$ , вони накладаються на широку смугу. По-друге, окрім серії смуг, які супроводжуються фонними крилами, можна спостерігати майже рівновіддалені смуги (максимум першої смуги приблизно при  $23100 \text{ см}^{-1}$ ), які

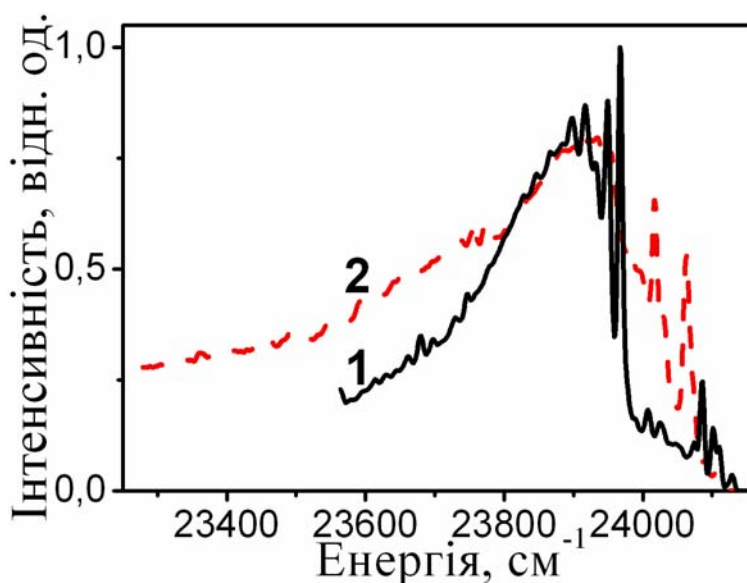


можна віднести до іншої мономірної серії. Наявність двох мономірних серій в спектрах фосфоресценції 2-BrBP було пояснено кардинальною зміною конформації молекули при її збудженні в стан  $S_1$ . Однак, квантово-хімічні розрахунки ізольованої молекули 4-BrBP показали, що при збудженні сильної зміни конформації не відбувається. Присутність двох мономірних серій за більш низьких температур спостерігалася в  $\alpha$ - та  $\beta$ -фазах незаміщеного бензофенону. Поява другої серії була пов'язана з розупорядкованими молекулами в місцях дефектів ґратки.



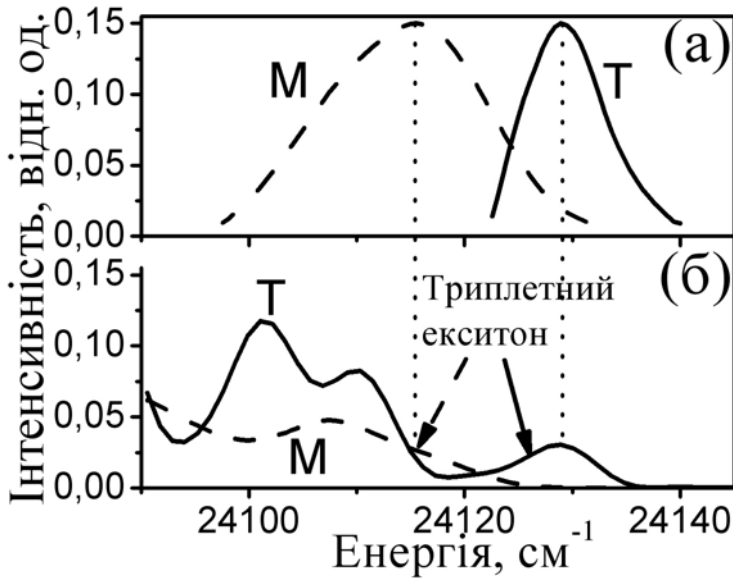
**Рис. 2.** Інтегральні спектри фосфоресценції поліморфів 4-BrBP при температурі 77 К [2]. 1 – М-форма, 2 – Т-форма. Спектри нормовано на власне максимальне значення інтенсивності.

На відміну від високих температур, при температурі 1,6 К спектри фосфоресценції в області 0-0 смуг у двох досліджуваних поліморфах сильно розрізняються (рис. 3). Слід зазначити, що положення вузьких ліній з високоенергетичної сторони спектрів співпадають зі смугами  $S \rightarrow T$  поглинання (рис. 4), що свідчить про належність цих ліній фосфоресценції до випромінювання із екситонної зони. Положення смуг випромінювання із зони триплетного екситону у двох поліморфів помітно відрізняються (приблизно,  $13 \text{ cm}^{-1}$ ).



**Рис. 3.** Інтегральні спектри фосфоресценції поліморфів 4-BrBP в області 0-0 смуг при температурі 1,6 К [2]. 1 – Т-форма, 2 – М-форма. Спектри нормовано таким чином, щоб зіставити максимуми їх фононних крил.

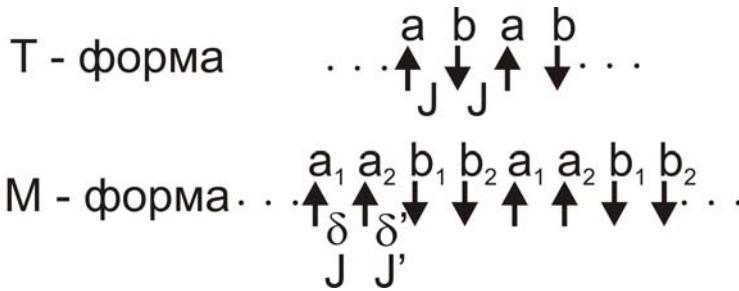
Кристали двох поліморфів 4-BrBP надають рідкісну можливість провести порівняльний якісний аналіз параметрів дифузії триплетних екситонів [3]. Для того щоб прояснити відмінності в тунельній динаміці триплетних екситонів в поліморфах 4-BrBP, було запропоновано спрощену одновимірну модель зони триплетних екситонів (див. рис. 5), засновану на структурних даних при 100 К.



**Рис. 4.** Спектри  $S \rightarrow T$  поглинання (а) та інтегральні спектри флуоресценції (б) екситону у збільшеному масштабі (сама високоенергетична частина на рис. 3) [2]. Пунктирними вертикалями позначено центри смуг в Т-формі та двох компонент в М-формі.

Перенесення енергії від збудженої молекули, яка знаходиться у триплетному стані на відстані декількох параметрів ґратки і більше (когерентний механізм переносу

енергій) мало ймовірний за рахунок спінових правил відбору, тому що основний стан молекул синглетний. Направлення поширення триплетних екситонів було вибрано як направлення з найбільш ефективним перекриттям  $\pi$ -орбіталей сусідніх молекул (стрибковий механізм переносу енергії). При цьому екситону дозволяються стрибки тільки на сусідню молекулу. Для Т-форми  $J$  – частота тунелювання,  $\delta$  – відстані між сусідніми молекулами.



**Рис. 5.** Схематичне представлення порядку чергування молекул в поліморфах 4-BrBP.

В М-формі чергування більш складне, що потребує двох різних

тунельних частот  $J$  та  $J'$  і двох різних міжмолекулярних відстаней  $\delta$  та  $\delta'$ . Отримані закони дисперсії для обох поліморфів, представлено нижче (рів. 1 – Т-форма, рів. 2 – М-форма).

$$\omega(k) = \pm 2J \cos ka / 2 \quad (1)$$

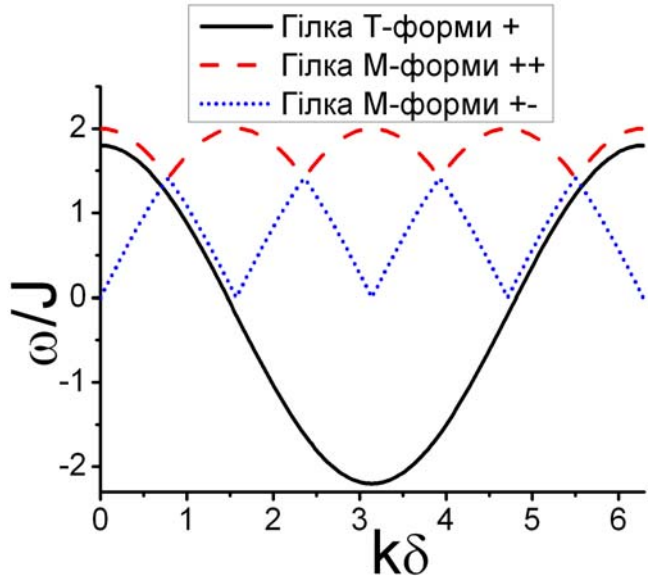
$$\omega(k) = \pm \left[ J^2 + J'^2 \pm \sqrt{J^4 + J'^4 + 2J^2 J'^2 \cos 2k(\delta + \delta')} \right]^{1/2} \quad (2)$$

Для порівняння законів дисперсії двох поліморфів у Рів. (2) було зроблено спрощення  $J = J'$  і  $\delta + \delta' = a/2$ , де  $a$  період структури. Тоді для «спрощених» законів дисперсії  $\omega_s(k)$  для М-форми маємо

$$\omega_s(k) = \pm J \left[ 2 \pm \sqrt{2 + 2 \cos ka} \right]^{1/2} \quad (3)$$

Одновимірні закони дисперсії для обох поліморфів представлено на рис. 6. Можна побачити, що ширина зони в М-формі суттєво вужче, ніж в Т-формі. Коефіцієнт дифузії триплетних екситонів може бути представлений у вигляді  $D \propto \Delta^2 / \gamma$ , де  $\Delta$  енергетична ширина екситонного закону дисперсії. Відношення коефіцієнтів дифузії моноклінного поліморфу до триклинного дорівнюватиме  $D_m / D_t \approx (\Delta_m / \Delta_t)^2$ . Так як відношення ширин екситонних зон М-форми до Т-форми грубо дорівнює  $1/4$ , можна

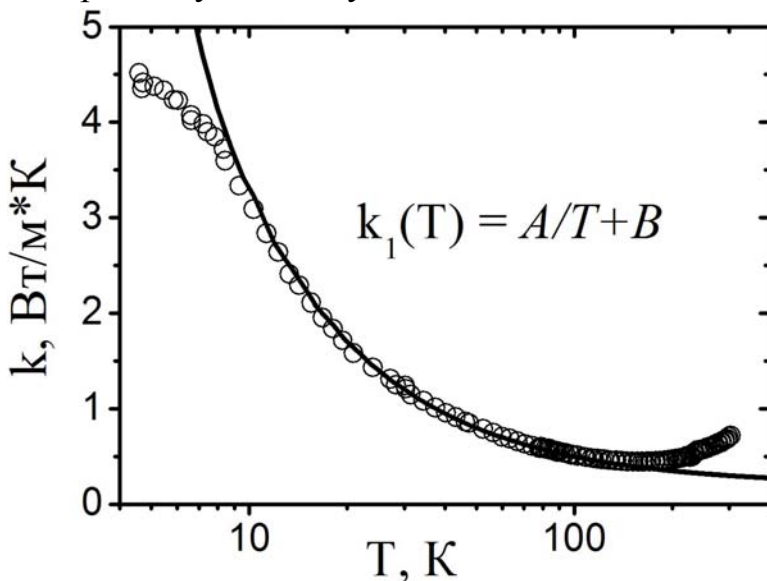
зробити висновок, що швидкість транспорту триплетного екситону в М-формі повинна бути менше, ніж в Т-формі.



**Рис. 6.** Одновимірні закони дисперсії триплетних екситонів в Т-формі (Рів. 1) та М-формі (Рів. 3) [3]. Спектр Т-форми зсунутий донизу, щоб уникнути накладання.

виявлено, що її значення починають відхилятися від значень описуваних цим рівнянням приблизно при 135 К. Це вказує на те, що при високих температурах починає позначатися якийсь термоактиваційний механізм. Згідно наших оцінок, енергія, що відповідає активації цього механізму складає  $715 \pm 50$  К.

Квантово-хімічний розрахунок молекули 4-BrBP показав, що в області енергій від 550 К до 700 К є дві локальні моди, які мають відношення до зв'язку С-Br. Енергії цих мод близькі до значення активаційної енергії визначеної за даними теплопровідності. Запропоновано обґрунтований висновок про те, що теплопровідність при високих, від 130 К до 320 К, температурах окрім вже відомих механізмів, визначається й новим механізмом, який має активаційну природу, яка в конкретному випадку 4-BrBP зобов'язана внутрішньомолекулярним коливанням зв'язку С-Br.



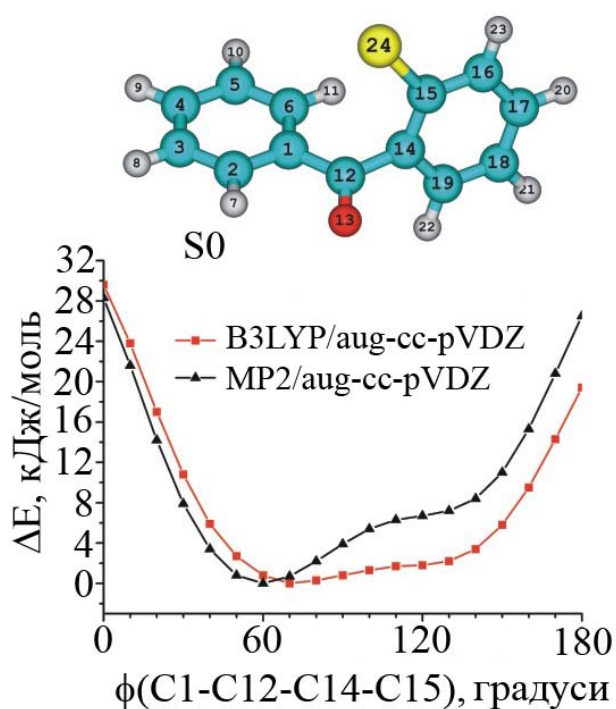
**Рис. 7.** Теплопровідність триклинного 4-BrBP від температури. Тепловий потік був направлений вздовж кристалічної осі *b* [4]. Кола – експериментальні дані, безперервна лінія – апроксимація рівнянням  $k_1(T)$  представленим на рисунку.

Вимірювання теплопровідності кристалів незаміщеного бензофенону, хоча і виявило деякі відхилення від загальноприйнятої поведінки, але не дало змоги виділити термоактиваційний внесок. Це означає, що фактори, відповідальні за експонентний ріст теплопровідності при високих температурах, в ньому відсутні.

У четвертій главі представлено квантово-хімічні розрахунки станів  $S_0$ ,  $S_1$  та  $T_1$  ізольованої молекули 2-BrBP. Також в цій главі представлено наносекундні часо-розділені спектри фосфоресценції 2-BrBP. Аналіз даних квантово-хімічних розрахунків дозволяє представити якісне пояснення видозміни спектрів фосфоресценції кристалу 2-BrBP з температурою та інтерпретації як раніше опублікованих даних, так і нових даних про часо-розділені спектри в наносекундному діапазоні.

Енергії основного стану  $S_0$  молекули 2-BrBP від величини двогранного кута  $\Phi = C1-C12-C14-C15$ , розраховано двома методами квантово-хімічного розрахунку (рис. 8).

З рис. 8 видно, що молекула майже з рівною імовірністю, може знаходитися в широкому інтервалі двогранних кутів між  $60^\circ$  и  $120^\circ$ . Подібний розрахунок першого збудженого синглетного стану  $S_1$  (рис. 9) показав наявність трьох інтервалів ( $a$ ,  $b$  та  $c$ ), які відносяться до різних квазістабільних конформацій. Детальний аналіз даних показав, що інтервал  $a$  не має фізичного змісту.

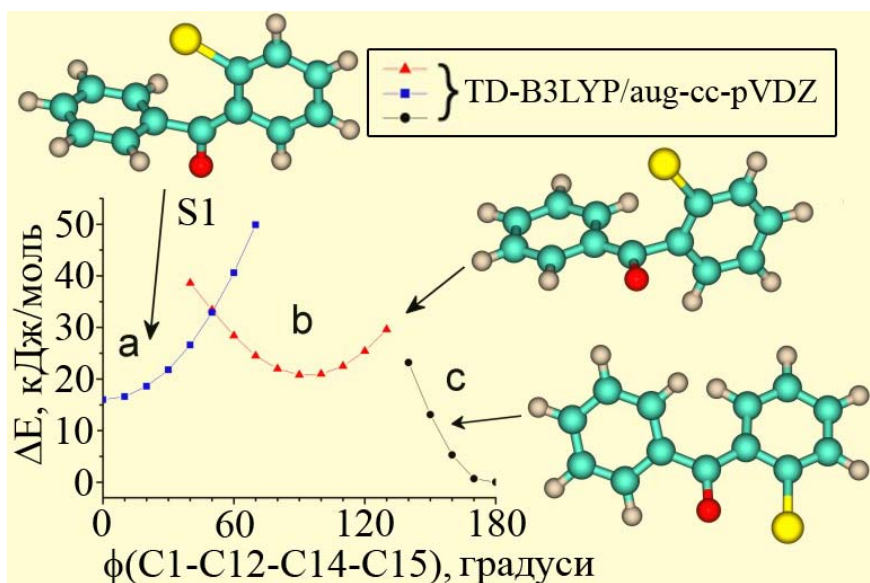


**Рис. 8.** Енергія основного стану  $S_0$  молекули 2-BrBP відносно двогранного кута  $\Phi = C1-C12-C14-C15$  розрахована двома методами [1]. Показано молекулярну конформацію в мінімумі (приблизно  $60^\circ$ ).

Аналогічна залежність для першого збудженого триплетного стану  $T_1$  (рис. 10) молекули 2-BrBP також показала наявність двох чітких мінімумів при  $50^\circ$  та  $180^\circ$ .

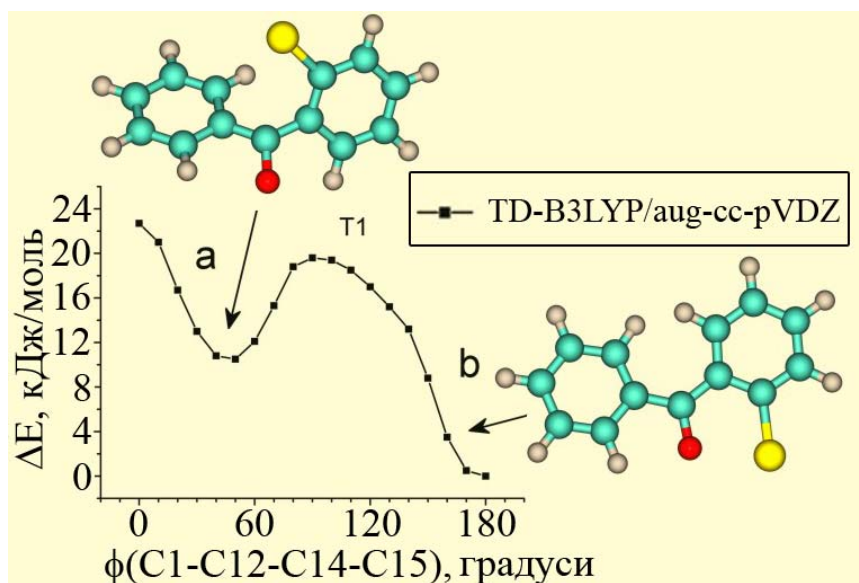
Важливим фактором, який визначає

ефективність переходів між трьома цими станами є міра геометричної подібності станів.



**Рис. 9.** Енергія стану  $S_1$  молекули 2-BrBP як функція двогранного кута  $C1-C12-C14-C15$  [1] та молекулярні конформації для мінімумів трьох куткових інтервалів ( $0^\circ$ ,  $90^\circ$  та  $180^\circ$  відповідно).

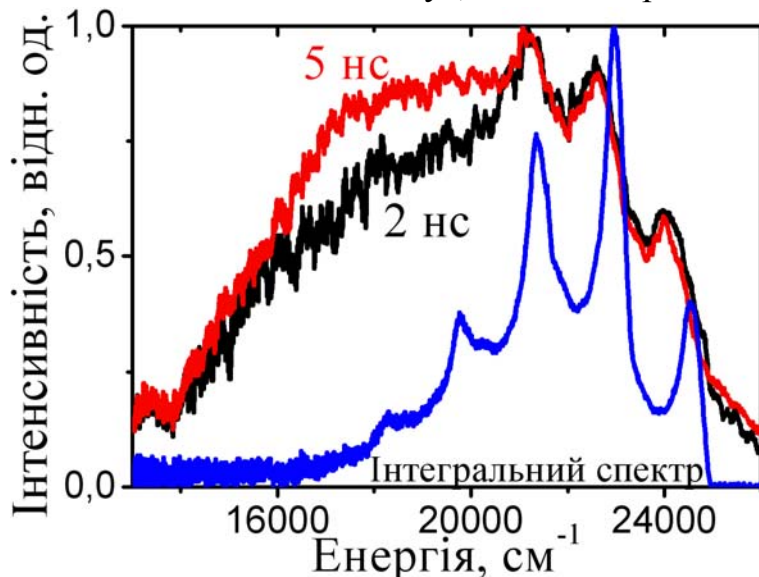
Конформація основного стану в широкому діапазоні кутів  $\Phi$  виглядає дуже подібно до конформації гілки  $b$  стану  $S_1$ , а також схожа з конформацією триплетного стану  $T_1$  в мінімумі  $a$ .



**Рис. 10.** Енергія стану  $T_1$  молекули 2-BrBP як функція двогранного кута C1-C12-C14-C15 [1] та молекулярні конформації в двох мінімумах (біля  $50^\circ$  і  $180^\circ$ ).

При температурі рідкого гелію в обох наносекундних часо-розділених спектрах фосфоресценції 2-BrBP (рис. 11) можна чітко розглядити монотонні смуги, зв'язані з коливальними переходами. Смуги зміщені в низькоенергетичну сторону відносно своїх аналогів в інтегральному спектрі.

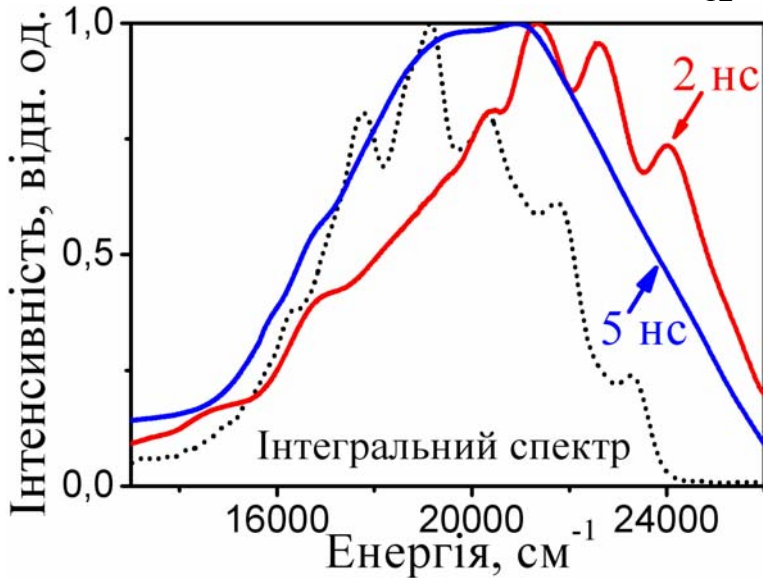
Необхідно зазначити, що кристал збуджувався лазером, енергія якого лежить приблизно біля третього коливального рівня збудженого стану  $S_1$ . Релаксація молекули на найнижчий коливальний рівень стану  $S_1$  і подальший перехід до стану  $T_1$ , який лежить нижче  $S_1$ , призводить до надмірної коливальної енергії збудженої молекули і її локальному розігріву. Скоріш за все, такий розігрів і є причиною зміщення коливальних смуг, яке спостерігається при наносекундних часах затримки.



**Рис. 11.** Часо-розділені спектри фосфоресценції 2-BrBP з часом затримки 2 і 5 нс після імпульсу збудження та інтегральний спектр при температурі 4,2 К [1]. Спектри нормовано на власне максимальне значення інтенсивності.

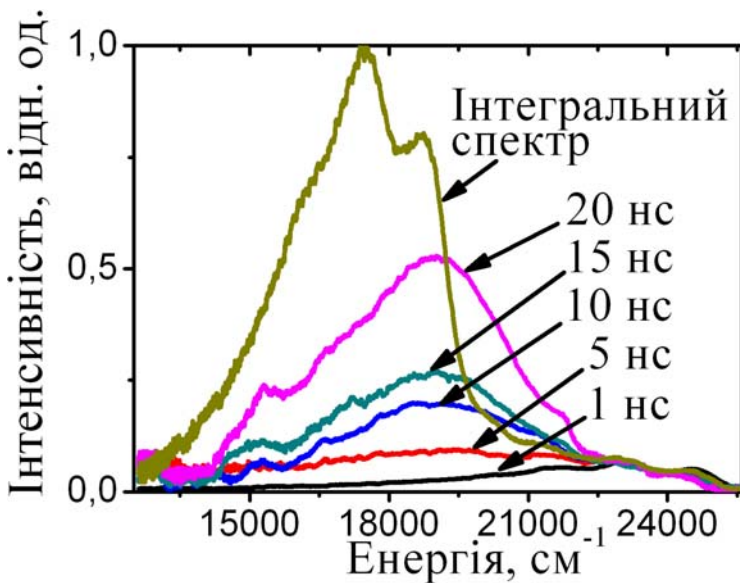
Часо-розділений спектр при температурі рідкого азоту (рис. 12) з найменшою часовою затримкою, подібний до спектру, отриманому

при 4 К, тобто на протязі початкового періоду існування збудженої молекули випромінювання відбувається із «метастабільної» збудженої конформації. Однак, вже після 5 нс спектр значно зміщується в низькоенергетичну область, а інтенсивність високоенергетичної монотонної серії падає. При 77 К молекули, які знаходяться у «метастабільному» збудженому стані, мають гарні шанси подолати бар'єр для переходу до свого «стабільного» збудженого стану.



**Рис. 12.** Часо-розділені спектри фосфоресценції 2-BrBP з часом затримки 2 і 5 нс після імпульсу збудження та інтегральний спектр при температурі 77 К [1]. Спектри нормовано на власне максимальне значення інтенсивності.

При кімнатній температурі (293 К) наносекундний спектр з найменшим часом затримки зміщений до високих енергій, де при низьких температурах спостерігається високоенергетична мономірна серія (рис. 13).



**Рис. 13.** Часо-розділені спектри фосфоресценції 2-BrBP з часом затримки 1, 5, 10, 15 та 20 нс після імпульсу збудження, а також інтегральний спектр при температурі 293 К [1]. Спектри нормовано на максимальне значення інтенсивності своїх високоенергетичних мономірних складових, щоб наглядно відобразити розвиток ексимерного випромінювання.

Наступні чотири часо-розділені спектри показують, що спектральний максимум рухається до положення широкої ексимерної смуги. Це доводить, що утворення ексимеру – відносно швидкий процес, а кімнатної температури достатньо для подолання відповідних енергетичних бар'єрів.

Основною причиною зміни спектрів фосфоресценції 2-BrBP з температурою в інтервалі 1,6 – 77 К є відносно низький енергетичний бар'єр між двома конформаційними мінімумами молекули в збудженому стані  $T_1$  (див. рис. 10). Подібні мінімуми, з близькими значеннями двограних кутів  $\Phi$ , присутні і на залежності потенційної енергії збудженого стану  $S_1$ . Важливою обставиною також є те, що конформації в мінімумах потенційних кривих станів  $S_1$  та  $T_1$ , показаних на рис. 9 і 10 відповідно, в значній мірі є подібними. Таким чином, після збудження із стану  $S_0$  молекула переходить на гілку  $b$  стану  $S_1$  (див. рис. 8 і 9), щоб зберегти конформацію основному стану. Після дуже короткого проміжку часу, внаслідок інтеркомбінаційної конверсії, молекула переходить в мінімум  $a$  триплетного стану  $T_1$  (див. рис. 10). Тепер, після переходу в стан  $T_1$ , опинившись близько до мінімуму  $a$  (див. рис. 10), молекула може або випромінити з цього мінімуму, або випромінити із мінімуму  $b$ , подолав енергетичний бар'єр. При низьких температурах більша

частина молекул через нездатність подолати цей бар'єр залишаються в мінімумі  $a$  та випромінюють високоенергетичну («синю») мономірну серію смуг. При підвищенні температури (порядку температури рідкого азоту і вище) молекули отримують достатньо енергії для подолання енергетичного бар'єру і випромінюють низкоенергетичну («червону») мономірну серію смуг.

У п'ятій главі представлено результати досліджень структури [5] та інтегральних спектрів фосфоресценції [6] кристалу 3-BrBP.

Кристалічну структуру 3-BrBP і квантово-хімічний розрахунок одиночної молекули для основного стану описано в роботі [5]. Відмітною особливістю даної структури, від інших досліджених похідних бензофенону, є наявність восьми молекул в елементарній комірниці. Квантово-хімічний розрахунок ізольованої молекули 3-BrBP (рис. 14) виявив, що молекула може існувати в двох практично рівнозначних за енергією конформаціях, але більш стабільною конформацією є та, в якій зв'язок C-Br *anti* орієнтований зв'язку C=O.

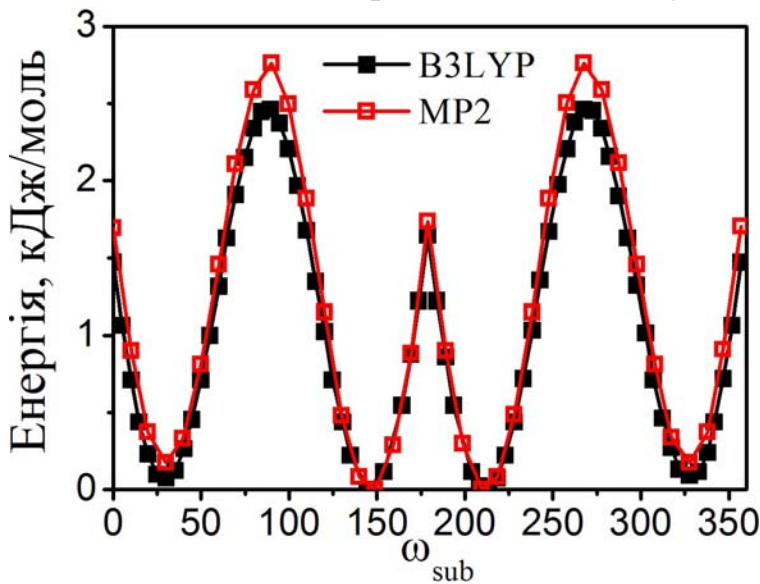
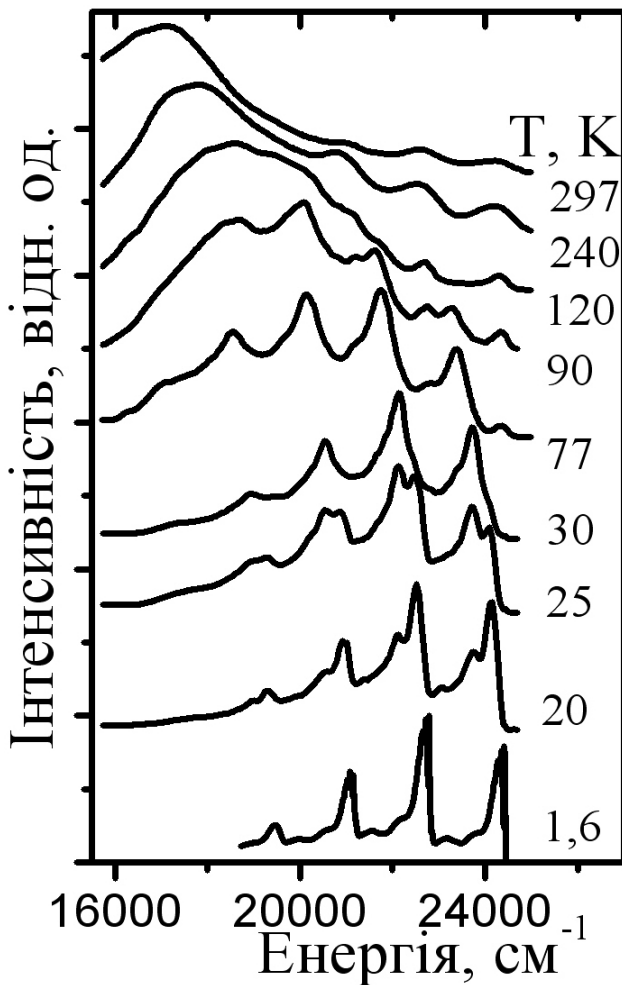


Рис. 14. Залежність потенційної енергії ізольованої молекули 3-BrBP в залежності від торсійного кута  $\omega_{sub}$  заміщеного кільця [5]. Абсолютний мінімум для  $\omega_{sub} \approx 150^\circ$  відповідає *anti* орієнтації, а відносний мінімум при  $\omega_{sub} \approx 25^\circ$  - *syn* орієнтації.

Однак, експериментальні дані щодо структури кристалу [5] однозначно виявили, що зв'язок C-Br *syn* орієнтований зв'язку C=O.

Слід також зазначити, що взаємна орієнтація фенільних кілець деяких найближчих сусідніх молекул практично паралельна, а відстань між кільцями задовольняє важливі критерії утворення ексимеру. Це міркування буде використано при аналізі спектрів фосфоресценції 3-BrBP при температурах вище 77 K.

Дослідження температурної залежності інтегральних спектрів фосфоресценції кристалічного 3-BrBP (рис. 15) виявило, що вони, як і у випадку 2-BrBP, сильно видозмінюються з температурою. Спектри фосфоресценції було виміряно при 23 різних температурах зразка від 1,6 K до 297 K [6]. В інтервалі температур від 1,6 K до 4,2 K спектри фосфоресценції 3-BrBP мають чітко виражений мономірний характер. При підвищенні температури в спектрі фосфоресценції кристалічного 3-BrBP так само, як і для кристалу 2-BrBP, проявляється друга мономірна серія смуг, але, на відміну від 2-BrBP, вона стає помітною вже при 7 K. Для кристалу 3-BrBP приблизно однакова інтенсивність смуг двох серій спостерігається вже при температурі 25 K, тоді як в кристалі 2-BrBP їх інтенсивність зрівнюється при температурі вище 50 K. Це може свідчити про меншу величину енергетичного бар'єру між стабільним та метастабільним мінімумами, які відповідають різним конформаціям молекули в кристалічному 3-BrBP. З ростом температури



інтенсивність високоенергетичної серії коливальних смуг швидко падає і вже при температурі 30 К вона практично не спостерігається.

*Рис. 15. Температурна залежність інтегральних спектрів фосфоресценції кристалічного 3-BrBP [6]. Усі спектри нормовано на власне максимальне значення інтенсивності і рознесено по вертикалі для наочності.*

При подальшому підвищенні температури аналогії зі спектрами випромінювання 2-BrBP закінчуються. Зокрема, при температурі зразка 77 К і вище можна знову помітити дві серії мономірних смуг. Мономірні смуги присутні в спектрі зразка аж до кімнатної температури. Вже при температурі вище 70 К в низькоенергетичній області спектру починає з'являтися широка безструктурна смуга, максимум інтенсивності якої сильно залежить від температури. Природа цієї

смуги, імовірно ексимерного типу, поки не встановлена. Причини таких подібностей та відмінностей інтегральних спектрів фосфоресценції 3-BrBP від спектрів двох інших його моно-бромзаміщених ізомерів (2-BrBP, 4-BrBP), скоріш за все, пов'язані з його структурними та енергетичними особливостями. Для повного розуміння особливостей фосфоресценції кристалу 3-BrBP потрібно провести додаткові спектральні дослідження.

## ВИСНОВКИ

1. Відновлено сценарій кардинальної зміни спектрів фосфоресценції 2-BrBP з температурою із використанням комплексу спектроскопічних даних та результатів квантово-хімічних розрахунків.
2. Виявлено та пояснено якісну відмінність в рухливості триплетних екситонів в двох поліморфах 4-BrBP, викликану несхожістю їх кристалічних структур.
3. Визначено повну структуру кристалічного 3-BrBP при кімнатній температурі.
4. Пояснено аномальну поведінку високотемпературної теплопровідності кристалу 4-BrBP, яка ґрунтується на новому нефононному механізмі, зобов'язаному переносу внутрішньомолекулярного збудження зв'язку C-Br.
5. Виміряно інтегральні спектри фосфоресценції кристалів 3-BrBP в широкій області температур від 1,5 до 300 К і виявлено їх кардинальну зміну з температурою.



Усі вище перелічені явища було виявлено та/або обґрунтовано пояснено **вперше**.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. Злоба Д.И. Фосфоресценция кристаллов мета-бромбензофенона в широкой области температур / Д.И. Злоба, О.С. Пышкин, Л.М. Буравцева, М.А. Стржемечный // ФНТ – 2016. – Т. 42, №3. – С. 304-307.
7. Zloba D.I. Phosphorescence of meta-bromobenzophenone / D.I. Zloba, L.M. Buravtseva // Abstract book of 2-nd International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics – 2011" – Kharkov (Ukraine). – 2011. – P. 92.
8. Zloba D.I. Phosphorescence of two polymorphs of para-brombenzophenone / D.I. Zloba, L.M. Buravtseva // Book of abstracts of "XX International School-Seminar of Galyna Puchkovska" – Beregove, Crimea (Ukraine). – 2011. – P. 109.
9. Zloba D.I. Optical Properties of Para-Brombenzophenone Polymorphs / D.I. Zloba, L.M. Buravtseva // Book of abstracts of "XXI International School-Seminar of Galyna Puchkovska" – Beregove, Crimea (Ukraine). – 2013. – P. 149.

### АНОТАЦІЯ

**Злоба Д.І. Структурні та оптичні властивості кристалів моно-бромзаміщених бензофенонів. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України, Харків, 2016.

Дисертаційна робота присвячена виявленню та інтерпретації структурних, оптичних та термодинамічних властивостей трьох кристалів моно-бромзаміщених бензофенонів.

Представлено результати досліджень інтегральних та часо-розділених спектрів фосфоресценції двох поліморфів пара-бромбензофенону (4-BrBP) при

різних температурах. Запропонована теоретична одновимірна модель зонної структури обох поліморфів 4-BrBP заснована на різниці їх кристалічних структур. Розглянуто аномалію теплопровідності та запропоновано новий механізм теплопереносу, який описує її поведінку.

Представлено квантово-хімічні розрахунки станів  $S_0$ ,  $S_1$  та  $T_1$  ізольованої молекули орто-бромбензофенону (2-BrBP) та використано для розуміння часо-розділених спектрів фосфоресценції 2-BrBP. Аналіз даних квантово-хімічних розрахунків дозволяє представити правдоподібне пояснення зміни спектрів фосфоресценції кристалу 2-BrBP з температурою.

Представлено кристалічну структуру та інтегральні спектри фосфоресценції кристалу мета-бромбензофенону (3-BrBP). Відзначено кардинальну зміну цих спектрів фосфоресценції кристалу 3-BrBP з температурою (в інтервалі температур від 1,6 К до 300 К).

**Ключові слова:** бензофенон, орто-бромбензофенон, мета-бромбензофенон, пара-бромбензофенон, конформація, фосфоресценція, ексимер, мономірне випромінювання, поліморф, триплетний екситон.

## АННОТАЦІЯ

**Злоба Д.И. Структурные и оптические свойства кристаллов монобромзамещенных бензофенонов. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины, Харьков, 2016.

Диссертационная работа посвящена обнаружению и интерпретации структурных, оптических и термодинамических свойств трех кристаллов монобромзамещенных бензофенонов. 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.

Представлены результаты исследования интегральных и время-разрешенных спектров фосфоресценции двух полиморфов пара-бромбензофенона (4-BrBP) при различных температурах. При температурах 293 К и 77 К, как и в незамещенном бензофеноне, в спектрах фосфоресценции полиморфов 4-BrBP наиболее сильно проявляются колебания карбонильной группы ( $C=O$ ). Спектральные положения колебательных полос для обоих полиморфов практически совпадают, наблюдается лишь небольшое отличие в относительной интенсивности некоторых полос. В отличие от более высоких температур, спектры фосфоресценции в районе колебательных полос у двух исследованных полиморфов при температуре 1,6 К сильно различаются.

Предложена теоретическая одномерная модель зонной структуры обоих полиморфов 4-BrBP, основанная на различиях их кристаллической структуры. Установлено, что ширина зоны в М-форме существенно уже, чем в Т-форме. Из

анализа полученных данных можно сделать вывод, что скорость транспорта триплетного экситона в М-форме должна быть меньше, чем в Т-форме.

Рассмотрена аномалия поведения теплопроводности и предложен новый механизм теплопереноса, описывающий ее поведение. Был предложен обоснованный вывод о том, что теплопроводность при высоких температурах от 130 до 320 К, кроме уже известных механизмов, определяется и новым механизмом, имеющим активационную природу, которая в конкретном случае 4-BrBP обязана внутримолекулярным колебаниям связи C-Br.

Представлены квантово-химические расчеты состояний  $S_0$ ,  $S_1$  и  $T_1$  изолированной молекулы орто-бромбензофенона (2-BrBP) и использованы для понимания время-разрешенных спектров фосфоресценции 2-BrBP. Анализ данных квантово-химических расчетов позволил предположить, что основной причиной изменения спектров фосфоресценции 2-BrBP с температурой в интервале 1,6 – 77 К является сравнительно низкий энергетический барьер между двумя конформационными минимумами молекулы в возбужденном состоянии  $T_1$ . Это позволяет представить качественное объяснение видоизменения спектров фосфоресценции с температурой и интерпретацию как ранее опубликованных данных, так и новых данных о время-разрешенных спектрах в наносекундном диапазоне.

Представлена кристаллическая структура, а также интегральные спектры фосфоресценции кристалла мета-бромбензофенон (3-BrBP). Квантово-химический расчет изолированной молекулы 3-BrBP показал, что молекула может существовать в двух практически равнозначных по энергии конформациях, но более стабильной конформацией является та, в которой связь C-Br *anti* ориентирована связи C=O. Однако, экспериментальные даны по структуре кристалла однозначно показали, что связь C-Br *syn* ориентирована связи C=O.

Исследование температурной зависимости интегральных спектров фосфоресценции кристаллического 3-BrBP в широкой области температур от 1,6 до 300 К показало, что они сильно видоизменяются с температурой. Такое изменение спектров с температурой связано с изменением конформации молекулы 3-BrBP в кристалле при электронном возбуждении.

**Ключевые слова:** бензофенон, орто-бромбензофенон, мета-бромбензофенон, пара-бромбензофенон, конформация, фосфоресценция, эксимер, мономерное излучение, полиморф, триплетный экситон.

## ABSTRACT

**Zloba D.I. Structural and optical properties of mono-bromsubstituted benzophenone crystals. – Manuscript.**

Dissertation pursuing a scientific degree of Candidate in physics and mathematics (equivalent to Academic Degree of Philosophy Doctor), specialty 01.04.07 – solid state physics. B. Verkin Institute of Low Temperature Physics and Engineering, NAS of Ukraine, Kharkov, 2016.

The dissertation is a comparative study and interpretation of structural, optical and thermodynamic properties of the three crystals of mono-bromsubstituted benzophenones.

The integrated and time-resolved phosphorescence spectra of the two para-bromobenzophenone (4-BrBP) polymorphs at different temperatures are represented and discussed. A theoretical model of one-dimensional band structure of two 4-BrBP polymorphs based on differences in their crystal structure was suggested.

The thermal conductivity anomaly was considered and a new mechanism which describes its behavior was suggested.

Quantum chemical calculations of states  $S_0$ ,  $S_1$  and  $T_1$  of an isolated ortho-bromobenzophenone molecule (2-BrBP) are presented and used to understand the time-resolved phosphorescence spectra of 2-BrBP. Data analysis of quantum chemical calculations allows us to suggest a reliable explanation of the variations of phosphorescence spectra of 2-BrBP crystal with the temperature.

The crystal structure as well as integrated integral phosphorescence spectra of the crystal meta-bromobenzophenone (3-BrBP) are presented. Crucial changes of these phosphorescence spectra with temperature (in the temperature range from 1.6 K to 300) have been documented.

**Keywords:** benzophenone, ortho-bromobenzophenone, meta-bromobenzophenone, para-bromobenzophenone, conformation, phosphorescence, excimer, monomeric emission, polymorph, triplet exciton.