

ОСОБЕННОСТИ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ И СТРУКТУРА СТЕКЛООБРАЗНОГО БЕНЗОФЕНОНА

Г. В. Клишевич¹, Н. Д. Курмей¹, Н. И. Лебовка²,
В. И. Мельник^{1*}, А. Г. Терещенко¹

УДК 535.373:547.631.6

¹ Институт физики НАН Украины, Киев, Украина; e-mail: melnyk@iop.kiev.ua

² Институт биокolloидной химии НАН Украины, Киев, Украина

(Поступила 10 марта 2021)

Приведены результаты сравнительного анализа спектрально-люминесцентных свойств кристаллического и стеклообразного бензофенона. Установлено, что в интервале температур 4.2—220 К основные спектральные характеристики стеклообразного бензофенона (частоты чисто электронных переходов в спектрах фосфоресценции, полуширины полос, относительные квантовые выходы) имеют ряд существенных особенностей по сравнению с кристаллической фазой. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучены температурные структурные изменения в бензофеноне. Показано, что возможности регистрации фазовых переходов в бензофеноне и их последовательности различаются при охлаждении и нагревании образцов. Продемонстрирована взаимосвязь между спектральными характеристиками различных фаз бензофенона и температурами перехода между ними. Для объяснения экспериментальных результатов использованы модельные представления, описывающие процессы переноса носителей заряда и передачи энергии электронного возбуждения в разупорядоченных аморфных и стеклообразных молекулярных системах, а также сведения о структурных особенностях стекол.

Ключевые слова: стеклообразный бензофенон, фосфоресценция, структура, неоднородное уширение, миграция электронного возбуждения.

The results of a comparative analysis of spectral-luminescent properties of crystalline and glassy benzophenone are presented. The main spectral characteristics of glassy benzophenone (frequencies of pure electronic transitions in the phosphorescence spectra, band half-widths, relative quantum yields) have been found to possess a number of significant features in comparison with the crystalline phase in the temperature range of 4.2–220 K. Temperature-dependent structural changes in benzophenone have been studied by differential scanning calorimetry. The possibilities of phase transition appearance in benzophenone and their sequences have been shown to be different during cooling and heating the samples. The relationship between the spectral characteristics of various benzophenone phases and their transition temperatures has been demonstrated. To explain the experimental results, the model concepts describing the processes of charge carrier transport and transfer of electronic excitation energy in disordered amorphous and glassy molecular systems, as well as information on the structural features of glasses, have been used.

Keywords: glassy benzophenone, phosphorescence, structure, inhomogeneous broadening, electron excitation migration.

Введение. Идея о взаимосвязи структуры и свойств твердых тел является плодотворным подходом для понимания многих физических процессов в конденсированных средах. Особое место среди твердых тел занимают аморфные и стеклообразные структуры, физические свойства которых существенно отличаются от свойств их кристаллических аналогов и в то же время обладают рядом общих

PHOSPHORESCENCE PECULIARITIES AND STRUCTURE OF GLASSY BENZOPHENONE

G. V. Klishevich¹, N. D. Curmei¹, N. I. Lebovka², V. I. Melnyk^{1*}, A. G. Tereshchenko¹ (¹ Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine; e-mail: melnyk@iop.kiev.ua; ² Institute of Biocolloidal Chemistry F. D. Ovcharenko of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine)

универсальных свойств независимо от их атомного или молекулярного состава (в частности, избыточная плотность колебательных состояний, бозонный пик, правило 2/3 для соотношения температур стеклования и плавления T_g/T_m , тепловые характеристики и др.).

Стеклообразное состояние вещества образуется при охлаждении его жидкой фазы со скоростью, достаточной для недопущения ее кристаллизации в процессе этого охлаждения. В переохлажденном состоянии подвижность составляющих жидкость частиц становится настолько малой, что скорость кристаллизационных процессов стремится к нулю. Способность к стеклованию проявляют переохлажденные жидкости многих веществ (оксидные и халькогенидные расплавы, водные растворы солей и жидкие металлические сплавы, молекулярные кристаллы, органические полимеры). Естественно, что при возрастании скорости охлаждения круг веществ, которые могут быть получены в стеклообразном состоянии, резко увеличивается. Проблеме физики неупорядоченных аморфных и стеклообразных систем посвящено огромное количество исследований. Процессы и механизмы стеклования, микроскопическая структура стеклообразного состояния, молекулярная подвижность и релаксационные процессы, термодинамика и различные физико-химические свойства разупорядоченных аморфных систем — каждое из исследований в значительной мере стало независимым направлением в современной физике конденсированного состояния [1—5].

В настоящее время установлено, что стекло не является абсолютно разупорядоченной системой, в нем реализуются структурные неоднородности с упорядоченной кристаллической структурой размером до нескольких десятков ангстрем, получивших название “среднего порядка”. Это подтверждается результатами ряда экспериментальных исследований: низкочастотными спектрами комбинационного рассеяния, наличием так называемого бозонного пика, а также подтверждением аналитического соотношения между частотой бозонного пика, скоростью звука в среде и размерами структурных неоднородностей [6].

Выбор бензофенона (БФ) в качестве объекта исследования обусловлен тем, что расплав БФ легко стеклется, например, путем резкого охлаждения ($T_g \approx 217$ К). Молекула БФ ($C_6H_5)_2CO$ содержит два фенильных кольца, соединенных с карбонильной группой $C=O$. БФ имеет две кристаллические фазы: стабильную (α) и метастабильную (β) с температурами плавления 323.9 и 301 К. Наличие двух кристаллических модификаций БФ с температурами плавления и стеклования в легко доступной температурной области делает его удобным объектом для исследования влияния фазовой структуры на его спектрально-люминесцентные свойства. На рис. 1 приведены спектры фосфоресценции различных модификаций БФ при 4.2 К. Кроме того, при электронном возбуждении вследствие близкой к единице вероятности интеркомбинационного $S_1 \sim \rightarrow T_1$ -перехода в БФ реализуется относительно высокая

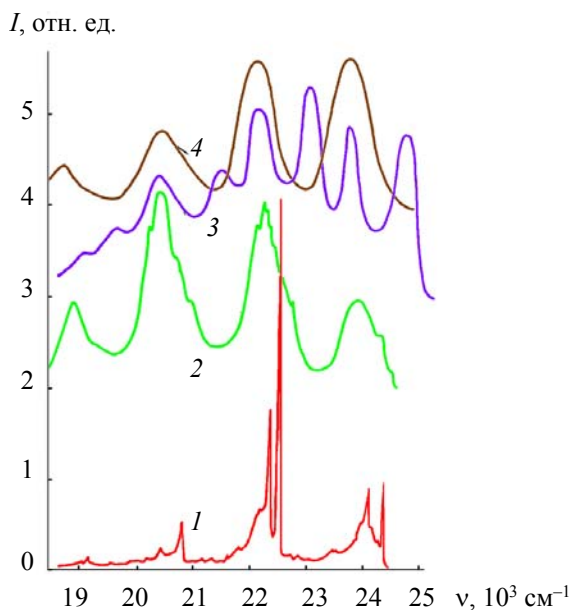


Рис. 1. Спектры фосфоресценции различных модификаций бензофенона при $T = 4.2$ К:
1 — монокристаллы α -фазы; 2 — поликристаллы α -фазы; 3 — монокристаллы β -фазы; 4 — стекло

концентрация триплетных возбуждений, что приводит к довольно интенсивной собственной фосфоресценции. Имеются данные о спектральных свойствах и методике получения различных кристаллических фаз БФ [7, 8].

В настоящей работе проанализированы основные спектрально-люминесцентные характеристики фосфоресценции (положение спектров в шкале частот, полуширины полос и относительные квантовые выходы) стеклообразного и кристаллического БФ в широком температурном интервале. Наблюдаемые эффекты связываются со структурой и особенностями миграции энергии триплетного возбуждения в стеклообразном БФ.

Методика эксперимента. Спектрально-люминесцентные исследования проведены на спектрофлуориметре MPF-4 Hitachi, работающем в режиме автоматической коррекции спектральной чувствительности фотоприемника. Длина волны возбуждения 360 нм соответствует первому электронному переходу в спектре поглощения БФ. Спектральная ширина щелей при регистрации спектров фосфоресценции 2–4 нм. Для низкотемпературных измерений использован гелиевый криостат марки А-159, подключенный к автоматической системе контроля и регулировки температуры типа УТРЕКС в интервале 4.2–320 К. Криостатная система разработана и изготовлена в СКТБ Института физики НАН Украины. Фазовые превращения в БФ и его тепловые свойства изучены с помощью стандартного дифференциального сканирующего калориметра Perkin Elmer DSC-7. Скорости охлаждения и сканирования 20 К/мин. Очистка БФ проведена методом зонной плавки. Чистота образцов оценивалась по наличию характерных полос экситонной люминесценции.

Результаты и их обсуждение. Результаты исследований основных свойств различных фазовых состояний БФ и переходов между ними получены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [9].

На рис. 2 представлены типичные ДСК-термограммы, на которых зарегистрированы все фазовые превращения, происходящие в БФ в интервале температур 140–350 К. Кривая 1 соответствует охлаждению расплава БФ. При прохождении температуры 323.9 К (точка кристаллизации) жидкий БФ остается в переохлажденном состоянии и в дальнейшем переходит в твердую стеклообразную фазу. Наиболее информативная кривая 2 отражает процесс нагрева стеклообразного БФ. Прежде всего отметим точку 216.8 К, соответствующую переходу стеклообразного БФ в состояние переохлажденной жидкости. При переходе через нее структура спектра фосфоресценции не испытывает заметных изменений, а интегральная интенсивность фосфоресценции уменьшается в несколько раз. При 255–270 К происходит образование метастабильной β -фазы с последующим ее переходом в стабильную α -модификацию. Два резких пика при 301 и 323 К отвечают температурам плавления соответствующих фаз БФ. Термограмма 3 представляет собой кривую нагрева α -модификации. Сильный эндотермический переход при $T = 323.9$ К соответствует точке плавления стабильной фазы БФ. Результаты охлаждения данного расплавленного БФ представлены кривой 1. Таким образом, получить стабильную кристаллическую фазу БФ можно только путем нагрева его до стеклообразной фазы с последующим образованием метастабильной модификации, которая превращается в стабильное состояние кристалла.

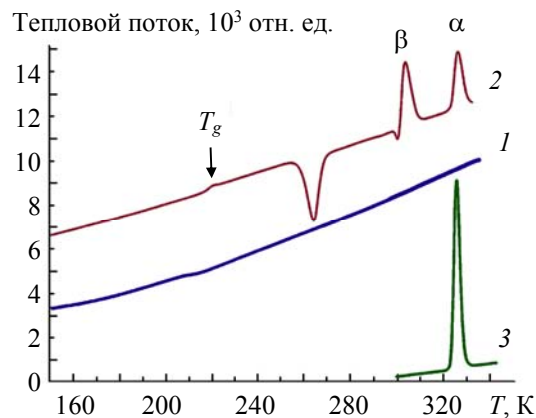


Рис. 2. ДСК-термограммы бензофенона: 1 — охлаждение расплава, 2 — нагревание стеклообразной модификации, 3 — нагревание кристаллической фазы

Согласно современным представлениям, беспорядок в аморфных средах и стеклах не является абсолютным. Эксперименты свидетельствуют о наличии каких-то универсальных структурных неоднородностей размером несколько нанометров [1—4]. На расстояниях этого масштаба реализуются неоднородности с упорядоченной кристаллической структурой. Поэтому при охлаждении жидкого, полностью разупорядоченного состояния БФ отсутствие кристаллизации представляется естественным, так как отсутствуют центры кристаллизации. В то же время при нагревании стекла наноструктурные фрагменты, возникшие в процессе стеклования, вследствие уменьшения вязкости и возрастания диффузии увеличиваются в размерах до так называемого критического радиуса и становятся центрами кристаллизации. Вопросам физики фазовых переходов в стеклующихся веществах посвящено большое количество теоретических и экспериментальных работ (см., например, [1, 2, 4]).

Фосфоресценция стеклообразного БФ имеет ряд существенных особенностей по сравнению с кристаллами. На рис. 3 представлены обобщенные результаты температурных зависимостей: частот электронных переходов (ν), полуширин спектральных полос ($\Delta\nu/2$) и относительных квантовых выходов (ϕ) стеклообразного и кристаллического БФ. Рассмотрим каждую из них.

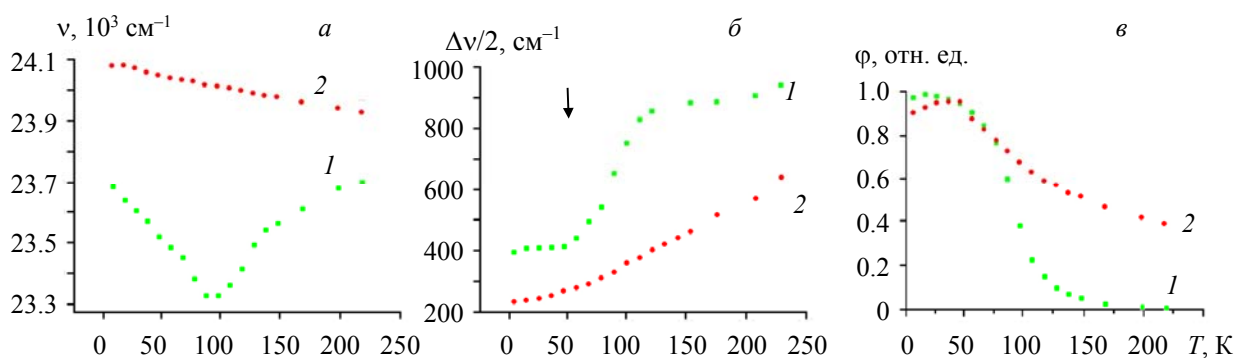


Рис. 3. Температурные зависимости основных спектральных свойств стеклообразного (1) и кристаллического (2) бензофенона: *a* — положение спектров фосфоресценции в шкале частот; *б* — полуширина первых коротковолновых полос; *в* — относительные квантовые выходы

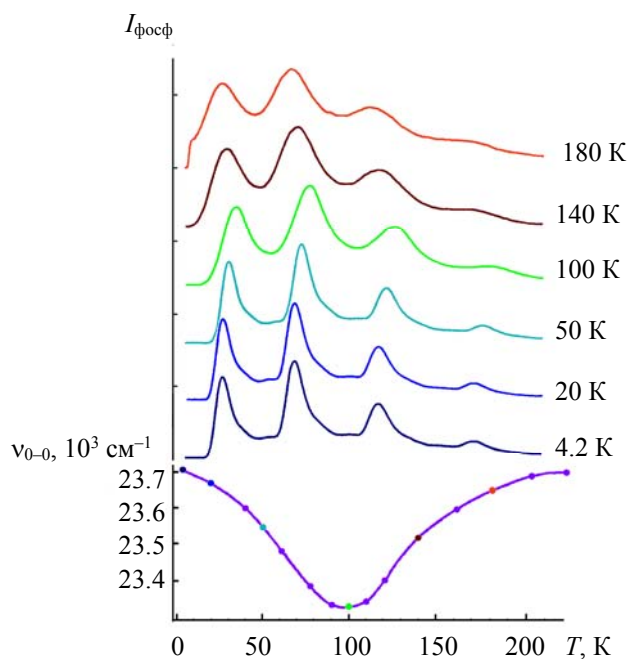


Рис. 4. Температурная зависимость положения спектра фосфоресценции стеклообразного бензофенона в шкале частот

Прежде всего отметим “аномальную” температурную зависимость частоты электронного перехода (и всего спектра) в спектре фосфоресценции стеклообразного БФ. Спектр фосфоресценции стеклообразного БФ в температурном интервале 220—4.2 К состоит из одной серии широких полос с характерным для карбонильной группы $C=O$ колебательным интервалом 1640 см^{-1} . В этом температурном диапазоне спектр фосфоресценции испытывает своеобразную зависимость (рис. 3, а, рис. 4). При 220 К максимум коротковолновой полосы расположен около 23700 см^{-1} . При понижении температуры до $\sim 100\text{ К}$ спектр (максимум) монотонно смещается в длинноволновую область на 370 см^{-1} . Снижение температуры до 4.2 К вызывает смещение спектра как целого в противоположную, коротковолновую сторону на 370 см^{-1} . Для интерпретации экспериментальных результатов использованы модельные представления, которые описывают процессы транспорта носителей заряда и переноса энергии электронного возбуждения в разупорядоченных аморфных и стеклообразных молекулярных структурах, предложенные Бесслером с сотрудниками [10, 11].

Фотопроцессы в аморфных и стеклообразных системах в значительной мере определяются неупорядоченностью этих систем, одной из характерных особенностей которых является неоднородное уширение σ (НУ) спектральных полос, которые обычно имеют гауссово распределение. Возникнув на определенном узле, электронное возбуждение не остается на нем, а мигрирует в пределах распределения. На рис. 5 показана схема энергетической релаксации электронного возбуждения в стеклообразных средах. При условии довольно низких температур ($\sigma > kT$) существен необратимый характер миграции. Передача возбуждения центрам, энергетические уровни которых размещены ниже, и рождение кванта решеточных колебаний становятся значительно более вероятными, чем “обратный” термоактивационный процесс. В результате преимущественно заселенными оказываются низкорасположенные уровни в пределах НУ-контура.

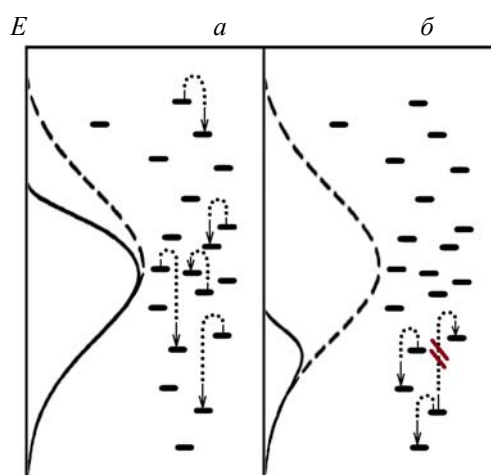


Рис. 5. Схема релаксации электронной энергии возбуждения в неупорядоченных системах; штриховая линия — гауссово распределение энергетических состояний; сплошная — распределение заселенности энергетических состояний через короткий промежуток времени после импульса возбуждения (а) и после длительного промежутка времени (б) [11]

Существенной особенностью при рассмотрении беспорядочного движения экситонов в аморфных системах с энергетической разупорядоченностью при температурах, когда $\sigma/kT \gg 1$, является асимметрия переходов вниз—вверх. При низких температурах, когда термоактивационные скачки вверх заторможены, ансамбль возбуждений, статистически распределенных в пределах НУ-полосы, со временем концентрируется в области длинноволнового фронта кривой плотности состояний (рис. 5). В результате следует ожидать смещения в красную область разрешенных во времени спектров фосфоресценции. Направленность миграции возбуждения по шкале энергий имеет также кинетические проявления, так как увеличивает скорость релаксации центров с большей энергией метастабильного уровня и дополнительно заселяет центры с меньшей энергией. Поскольку число вакантных уровней с более низкой энергией, на которые может осуществиться скачок “блуждающего” возбуждения, со временем уменьшается, эффективность переноса возбуждения также должна уменьшаться

со временем, что приводит к замедлению красного смещения. В рамках этих представлений находят объяснение результаты, полученные с помощью разрешенной во времени спектроскопии [12]. Показано, что с увеличением времени задержки (1—10 мс) момента регистрации относительно возбуждающего лазерного импульса в интервале 4.2—120 К наблюдается замедление длинноволнового смещения спектров стеклообразного БФ. В то же время положение спектра фосфоресценции кристалла БФ не зависит от времени задержки и совпадает с положением спектра при стационарном возбуждении. Некоторые из этих эффектов выявлены экспериментально на других объектах [13].

Очередным рассматриваемым параметром спектров фосфоресценции кристаллического и стеклообразного БФ являются полуширины соответствующих полос. Сравнение температурных зависимостей полуширин спектральных полос выявляет их более значительный рост с температурой для стекол по сравнению с кристаллом (рис. 3, б). При повышении температуры от 50 до 120 К рост полуширины 0–0-полосы в спектре фосфоресценции стеклообразного БФ составляет $\sim 500 \text{ см}^{-1}$, в спектре кристалла всего $\sim 100 \text{ см}^{-1}$. В ранее предложенной модели стекла [14] физические свойства последнего описывают с помощью многомерной поверхности потенциальной энергии, имеющей множество минимумов разной глубины. При низких температурах система находится в наиболее глубоких минимумах и переходы между ними происходят с учетом больцмановского фактора. В нашем случае заметный термоактивационный процесс начинается при значительно более низких ($\sim 50 \text{ К}$) температурах, чем T_g ($\sim 217 \text{ К}$). Уширение спектральных полос свидетельствует о “размораживании” определенных степеней свободы и может быть связано с перестройкой локальной структуры стекла на микроскопическом уровне при более низких температурах, чем T_g . Для молекулярных стекол эти процессы подробно изучены методами диэлектрической спектроскопии в работах Джохари [15] и получили название β -релаксации. Обычно β -переходы отождествляются с заторможенными вращениями на малые углы молекул или их фрагментов, которые происходят в местах с менее плотной упаковкой. Третий параметр, который анализируем, сравнивая спектральные характеристики кристаллов и стекла БФ, — относительные квантовые выходы фосфоресценции. Соответствующие температурные зависимости представлены на рис. 3, в. Видно, что в интервале 4.2—220 К интенсивность фосфоресценции стекла падает на два порядка (практически до нуля), тогда как для кристалла — всего в два раза.

Отметим еще два экспериментальных результата. Измеренная ранее [12] величина относительного скачкообразного изменения диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon/\epsilon$ в области 95 К для кристалла БФ составляет 7 %, тогда как для стекла 16 %. По данным [16], температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации в стеклообразном БФ, измеренная методом ЯМР, также имеет максимум в области 100 К. Различные физические свойства стеклообразного БФ, такие как температурно-зависимые изменения интенсивности спектров фосфоресценции и полуширин спектральных полос, диэлектрической проницаемости, константы спин-решеточной релаксации, полученные разными экспериментальными методами, испытывают синхронные скачкообразные изменения именно в области $T = 95\text{—}100 \text{ К}$.

Анализируя экспериментальные результаты и сравнивая их с многочисленными данными о физических свойствах молекулярных стекол, предполагаем, что особенности спектральных свойств стеклообразного БФ вблизи температур $\sim 95\text{—}100 \text{ К}$ обусловлены процессами β -релаксации, о природе которой кратко упомянуто выше.

Заключение. Установлены существенные особенности люминесценции стеклообразного бензофенона, которые отсутствуют в спектрах кристаллов. Показано, что различные физические свойства стеклообразного бензофенона (спектрально-люминесцентные, структурные, диэлектрические и др.), измеренные независимыми экспериментальными методами, испытывают синхронные скачкообразные изменения в области температур $\sim 95\text{—}100 \text{ К}$, которые связываются с процессами β -релаксации. Особенности температурных смещений спектра фосфоресценции стеклообразного бензофенона обусловлены конкурирующими факторами — спектральной миграцией энергии триплетного состояния и термоактивационными процессами. В результате структурных исследований методом дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что последовательность образования различных фазовых модификаций бензофенона зависит от направления изменения температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта НАН Украины 1.4. В-204.

-
- [1] С. А. Дзюба, Ю. Д. Цветков. Динамика молекул в неупорядоченных средах, Новосибирск, Наука (1991)
- [2] Н. А. Давыдова. Структура молекулярных ароматических стекол, твердотельные метастабильные состояния и полиморфизм, дис. ... д-ра физ.-мат. наук, Киев (2010)
- [3] В. К. Малиновский. ФТТ, **41**, № 5 (1999) 805—808
- [4] Г. В. Козлов, В. У. Новиков. УФН, **171**, № 7 (2001) 718—764
- [5] М. А. Strzhemechny, S. G. Stepanian, D. I. Zloba, L. M. Buravtseva, O. S. Pyshkin, Yu. P. Piryatinski, V. I. Melnyk, G. V. Klishevich, L. Adamowicz. Chem. Phys., **463** (2015) 58—64
- [6] P. V. Burliy, V. V. Kozachenko, V. I. Melnik, K. I. Nelipovich. Funct. Mater., **11**, N 1 (2004) 108—110
- [7] В. И. Мельник. УФЖ, **44**, № 1-2 (1999) 86
- [8] Т. В. Безродная, Г. В. Клишевич, Н. Д. Курмей, Г. М. Тельбиз, Н. И. Лебовка, В. И. Мельник. Журн. прикл. спектр., **82**, № 4 (2015) 532—536 [T. V. Bezrodna, G. V. Klishevich, N. D. Curmei, G. M. Telbiz, N. I. Lebovka, V. I. Melnyk. J. Appl. Spectr., **82**, N 4 (2015) 567—572]
- [9] В. А. Бернштейн, В. М. Егоров. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров, Ленинград, Химия (1990)
- [10] R. Richert, H. Bassler, B. Ries. Phys. Mag. Lett., **59**, N 2 (1989) 95—102
- [11] R. Richert, H. Bassler. J. Chem. Phys., **84**, N 6 (1986) 3567—3572
- [12] В. И. Мельник. Спектрально-люминесцентные исследования триплетных состояний молекулярных систем, дис. ... д-ра физ.-мат. наук, Киев (2006) 199—200, 204—205
- [13] G. B. Talapatra. J. Phys. Chem., **88**, N 20 (1984) 4636—4640
- [14] M. J. Goldstein. J. Chem. Phys., **51**, N 9 (1969) 3728—3739
- [15] G. P. Johari, J. W. Goodby. J. Chem. Phys., **77**, N 10 (1982) 5165—5172
- [16] W. Müller-Warmuth, W. Otte. J. Chem. Phys., **72**, N 3 (1980) 1749—1755