В.І. МЕЛЬНИК, Г.В. КЛІШЕВИЧ, М.Д. КУРМЕЙ
Інститут фізики НАН України
(Просп. Науки, 46, Київ 03028; e-mail: melnyk@iop.kiev.ua)

УДК 539

СПЕКТРОСКОПІЯ ТРИПЛЕТНЫХ ЕКСИТОНІВ У ОРГАНІЧНИХ СПОЛУКАХ: КРИСТАЛІЧНИЙ І СКЛОПОДІБНИЙ БЕНЗОФЕНОН

Наведено стислий огляд основних результатів досліджень спектрально-люмінесцентних властивостей триплетних екситонів у кристалічному й склоподібному бензофеноні, переважно виконаних в Інституті фізики НАН України. Представлена також коротка інформація про досягнення в галузі досліджень триплетних екситонів у органічних напівпровідниках. Обговорюються особливості фосфоресценції й природа структури склоподібної фази бензофенону. Розглянуто умови існування екситонної фосфоресценції в молекулярних кристалах. Проведено аналіз досягнень різних авторів у галузі молекулярної спектроскопії триплетного стану. Показано, що серед молекулярних кристалів бензофенон є одним з найбільш зручних об'єктів для вивчення фосфоресценції й спектральних властивостей триплетного стану органічних сполук.

Ключові слова: триплетні екситони, фосфоресценція, міграція енергії, молекулярні кристали, бозонний пік, розупорядковані системи, бензофенон, органічні напівпровідники.

1. Електронні стани та переходи між рівнями різної мультиплетності в органічних молекулах

Процеси поглинання, флуоресценції й фосфоресценції ароматичних сполук можуть бути описані відомою схемою електронних енергетичних рівнів (рис. 1). Основний стан ароматичних молекул, зазвичай, є синглетним. Система збуджених синглетних рівнів, переходи на які з основного рівня дозволені, визначає електронні смуги поглинання ($S_0 \to S_1$, $S_0 \to S_2$ і т.і.). Після збудження, внаслідок швидкої безвипромінювальної релаксації (10^{-12}–10^{-13} с), як правило, у більшості випадків випромінювання походить з найнижчого збудженого синглетного стану S_1, час життя якого становить $\sim 10^{-8}$–10^{-9} с і називається флуоресценцією. Поряд із синглетними в органічних молекулах реалізується також система збуджених триплетних електронних рівнів T_i, в яких збуджені електрони змінюють первинну орієнтацію спіну на протилежну. Безвипромінювальний перехід із збудженого синглетного в збуджений триплетний стан відбувається шляхом інтеркомбінаційної конверсії. Триплетний рівень завжди розташований нижче за відповідний збуджений синглетний рівень. Триплетні стани триразово вироджені. У магнітному полі ці рівні розщеплюються на три відповідно трьом можливим орієнтаціям сумарного спіна двох електронів: по полю, проти нього і перпендикулярно полю. Перехід між синглетними й триплетними рівнями заборонено за спіновими правилами відбору. Проте, в результаті спін-орбітальної взаємодії відбувається "змішування" триплетних і синглетних станів, внаслідок чого перехід дозволяється.

Дійсно, згідно з [1] оператор спін-орбітальної взаємодії системи $\boldsymbol{n}$ електронів і $\boldsymbol{m}$ ядер має вигляд:

$$H_{S0} = \frac{e^2}{2m^2c^2} \sum_i^k \sum_k^m \frac{Z_k(\mathbf{r}_{ik} \times \mathbf{P}_i) \cdot \mathbf{S}_i}{r_{ik}^3}, \qquad (1)$$

де Z_k – атомний номер ядер k; r_{ik} – відстань i-го електрона від k-го ядра; P_i, S_i – лінійний і спіновий моменти електронів.

Вираз $\mathbf{r}_{ik} \times \mathbf{P}_i$ є орбітальним моментом ℓ_{ik} і-го електрона відносно k-го ядра. Так, що ℓ_{ik} і $\mathbf{S}_i$ –

Цитування: Мельник В.І., Клішевич Г.В., Курмей М.Д. Спектроскопія триплетних екситонів у органічних сполуках: кристалічний і склоподібний бензофенон. *Укр. фіз. журн.* **71**, №4, 380 (2026).

© Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2026. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

векторні оператори і вираз (1) можна записати для кожного електрона:

$$\frac{e^2}{2m^2c^2}\left[\left(\sum_k^m \frac{Z_k \boldsymbol{\ell}_{xk}}{r_k^3}\right)\mathbf{S}_x + \left(\sum_k^m \frac{Z_k \boldsymbol{\ell}_{yk}}{r_k^3}\right)\mathbf{S}_y + \right.$$
$$\left. + \left(\sum_k^m \frac{Z_k \boldsymbol{\ell}_{zk}}{r_k^3}\right)\mathbf{S}_z\right]. \qquad (2)$$

У першому порядку теорії збурень хвильова функція нижчого триплетного стану, збурена "змішуванням" із синглетним станом, запишеться у вигляді:

$$\Psi(T') = \psi(t') + \sum_k \frac{\left(S^0|H_{S0}|S^k\right)}{E(S^0) - E(S^k)}\psi(S^k) \qquad (3)$$

і відповідно хвильова функція синглетного основного стану, збурена триплетним станом, запишеться як:

$$\Psi(S^0) = \psi(S^0) + \sum_k \frac{\left(S^0|H_{S0}|t^k\right)}{E(S^0) - E(t^k)}\psi(t^k), \qquad (4)$$

де $\psi(t')$ і $\psi(S^0)$ – хвильові функції незбурених нижчих триплетного й основного синглетного стану відповідно.

Використовуючи хвильові функції (3), (4), можна знайти матричний елемент безвібраційного триплет-синглетного переходу:

$$\mathbf{M}\left(S^0|e\mathbf{r}|T'\right) = \sum_k \left[S^0|e\mathbf{r}|\frac{t'|H_{S0}|S'}{E(t') - E(S^k)}\right] +$$
$$+ \sum_k \left[t'|e\mathbf{r}|\frac{S^0|H_{S0}|t^k}{E(S^0) - E(t^k)}\right]. \qquad (5)$$

Таким чином, завдяки наявності спін-орбітальної взаємодії відбувається "змішування" триплетних і синглетних станів і стають можливими переходи між рівнями різної мультиплетності. Випромінювальний перехід з триплетного стану в основний $T_1 \to S_0$, який називається фосфоресценцією, має час життя порядку $\sim 10^{-3}$–1 с і більше.

Численні дослідження триплетних станів молекул органічних сполук почалися наприкінці 40-х – початку 50-х років минулого століття в різних лабораторіях світу. Були вивчені різні фосфоресцентні властивості багатьох органічних молекул: спектри випромінювання й триплет-триплетного поглинання, часи життя та вплив на них різних факторів (концентрації, інтенсивності збуджувального світла та ін.), вперше було зафіксовано парамагнетизм органічних молекул у триплетному стані. Великий за об'ємом і різноманітний матеріал із цих питань знайшов своє висвітлення в низці оглядів і монографій [1–3].

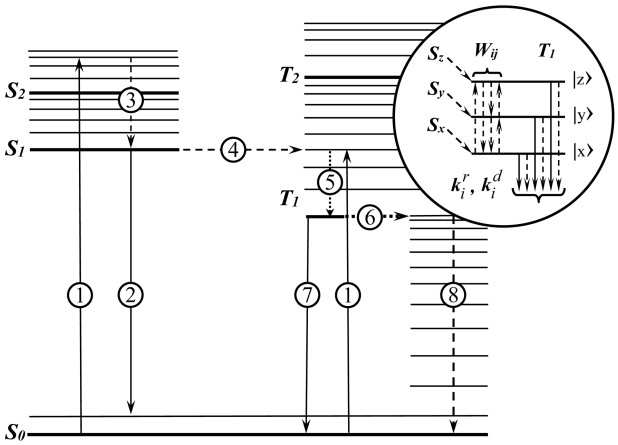

Рис. 1. Схема електронно-коливальних рівнів молекул органічних сполук і переходів між ними

Далі почалися систематичні дослідження фізичних процесів за участю триплетних станів у конденсованих середовищах.

Специфіка прояву триплетних станів полягає в тому, що фосфоресценція, яка досить легко спостерігається у твердих розчинах органічних молекул, практично повністю відсутня в чистих кристалах тих же сполук. Різними авторами [4] було сформульовано й обґрунтовано положення про те, що низький квантовий вихід фосфоресценції вуглеводневих молекулярних кристалів або її повна відсутність пов'язані з ефективними процесами міграції та триплет-триплетною анігіляцією.

Попри значний прогрес у вивченні різних фотофізичних процесів за участю триплетних станів молекул, протягом тривалого часу залишалася не з'ясованою можливість екситонної фосфоресценції в чистих молекулярних кристалах. Серед експериментальних досліджень з виявлення і вивчення власної фосфоресценції молекулярних кристалів, одними з перших були роботи [5–8], в яких, крім тривіального випадку домішкової фосфоресценції, досліджувалися властивості триплет-синглетного випромінювання кристалічного нафталіну й бензофенону, зумовленого так званими X-пастками триплетних екситонів.

2. Триплетні й синглетні екситони в молекулярних кристалах

Триплетні екситони в молекулярних кристалах є безструмовими колективними збудженнями зі спіном, рівним одиниці. Основи теорії триплетних екситонів розроблені Мерріфілдом [9] і Джортнером [10] за аналогією з теорією синглетних екситонів (О.С. Давидов) [11].

Однією з суттєвих відмінностей триплетних екситонів від синглетних є те, що ширина триплетних екситонних зон і їх давидівське розщеплення значно менші, ніж у синглетних. Це пов'язано з тим, що матричні елементи резонансної взаємодії для триплетно збуджених молекул визначаються обмінними інтегралами між електронами різних молекул [3].

Внаслідок великого часу життя триплетні екситони відіграють важливу роль у процесах міграції енергії електронного збудження в кристалі. Ефективність міграції визначається відношенням часу життя збудженого стану до часу перебування на ньому відповідного збудження. Час життя синглетних екситонів становить $\sim 10^{-8}$–10^{-9} с, а триплетних $\sim 10^{-3}$–1 с і більше. Час перебування екситону на певному вузлі кристалу можна оцінити за допомогою принципу невизначеності $\Delta t \cdot \Delta E \approx \hbar$ де ΔE – ширина екситонної зони. Для синглетних екситонів $\Delta E = 10^2$–10^3 см$^{-1}$, для триплетних – близько 1–10 см$^{-1}$. Тоді синглетний екситон здатний здійснити 10^4–10^5 стрибків від одного вузла до іншого, а триплетний – на кілька порядків більше (10^8–10^9).

Молекулярні кристали – це великий клас сполук, що складаються з молекул, сили взаємодії між якими є ван-дер-ваальсовими. Енергія таких молекулярних взаємодій дуже мала порівняно з енергією зв'язку електронів у молекулах. У зв'язку з цим молекули в ґратках кристалів певною мірою зберігають свою індивідуальність. До молекулярних кристалів відносяться величезна кількість органічних сполук (зокрема, антрацен, нафталін, фенантрен, бензофенон та багато інших).

Молекулярні кристали є зручними модельними об'єктами для дослідження як молекулярних, так і кристалічних властивостей. З іншого боку, їх можна розглядати, як відносно прості фізичні моделі більш складніших біологічних об'єктів. Молекулярні кристали мають низку важливих практичних застосувань. Вони використовуються як сцинтилятори, у пристроях перетворення й запису інформації, для нелінійного перетворення випромінювання оптичних квантових генераторів. Оскільки в більшості ароматичних сполук значна частина молекул, що поглинають світло, переходить у триплетний стан і в зв'язку з більш ефективною міграцією енергії по триплетних станах, ніж по синглетних, люмінесцентні властивості багатьох органічних молекулярних кристалів пов'язані, головним чином, зі спектрально-кінетичними особливостями триплетних станів цих систем.

Триплетні стани відіграють важливу роль у процесах перетворення й перенесення енергії електронного збудження в молекулярних органічних системах. За їхньою участю протікають кооперативні й нелінійні процеси. Істотна роль триплетних станів у біоенергетиці, процесах сенсибілізації світлочутливих матеріалів, фотохімії і т.і. Властивості триплетних станів органічних молекул широко використовуються в біології, зокрема, для вивчення процесів фотосинтезу, реакцій окислення, перенесення енергії та електронів у складних біохімічних системах (ферментах, міцелах тощо), для аналізу властивостей і контролю якості лікувальних біопрепаратів.

Роботи в галузі фізики триплетного стану відрізняються надзвичайно широкою різноманітністю як за напрямками, так і за змістом конкретних наукових розробок і досліджень: природа й ідентифікація триплетних станів, процеси триплет-триплетної анігіляції, механізми радіаційних і безвипромінювальних процесів, спін-ґраткова релаксація в триплетному стані, явище оптичної спінової орієнтації, нелінійні ефекти, вплив магнітних і електричних полів і т.і. Одним з найбільш яскравих досягнень серед величезної кількості різноманітних результатів стало відкриття в середині 60-х років оптичної спінової орієнтації триплетного стану в молекулярних органічних кристалах [12, 13].

Це призвело до розробки й ефективного використання нового методу молекулярної спектроскопії – подвійного фосфоресцентно-мікрохвильового резонансу (ПДФМР), що дало можливість отримувати унікальну інформацію про магнітні, випромінювальні й безвипромінювальні властивості, а також про геометрію триплетно збуджених молекул і про шляхи й механізми внутрішньо-молекулярної інтеркомбінаційної конверсії тощо. Об'єктами до-

сліджень є гази, рідкі й тверді розчини, чисті та домішкові органічні й неорганічні кристали, полімери, склоподібні й аморфні невпорядковані структури, тонкі плівки, біологічні об'єкти та ін. Використовуються різноманітні експериментальні методики: фосфоресценція, ЕПР-спектроскопія й люмінесценція, лазерний імпульсний фотоліз, триплет-триплетна адсорбційна спектроскопія, кінетика росту та згасання фосфоресценції та ін.

Таким чином, на даний час зовсім неможливо дати скільки-небудь повний і закінчений огляд наукових досліджень у галузі фізики триплетного стану. Ця тематика розвинулася в низку по суті незалежних оригінальних напрямків зі своїми цілями та методиками експерименту.

Історично склалося так, що фізика синглетних та триплетних екситонів розвивалася не паралельно, а послідовно. До початку 60-х років минулого століття основні закономірності процесів поглинання й флуоресценції молекулярних кристалів були пояснені на основі екситонної теорії академіка О.С. Давидова, експериментальне підтвердження якої здебільшого було отримано в роботах спектроскопістів київської школи (Інститут фізики АН УРСР) під керівництвом академіка А.Ф. Прихотько. У подальшому результати численних експериментальних і теоретичних досліджень у галузі спектроскопії синґлетних екситонів у чистих і домішкових молекулярних кристалах, виконаних як в Інституті фізики АН УРСР, так і в інших наукових центрах колишнього СРСР, були викладені й узагальнені в монографіях [14–16].

Цикл експериментальних і теоретичних робіт "Экситоны в кристаллах" у 1966 році був удостоєний Ленінської премії. Основні положення концепції молекулярних екситонів нині широко використовуються в різних галузях фізики конденсованого стану й сучасної біології та біофізики.

Саме тоді, на початку 60-х років, у багатьох лабораторіях було ініційовано систематичні дослідження фізичних процесів за участю триплетних станів у молекулярних кристалах. На перший погляд ситуація виглядала парадоксально: зі зростанням чистоти молекулярних кристалів інтенсивність їхньої флуоресценції зростала, а фосфоресценції – зменшувалася (як з'ясувалося згодом, ця фосфоресценція здебільшого була зумовлена домішками або дефектами). Ці результати протягом деякого часу мали дискусійний характер. Згодом у роботах [17, 18] було показано, що відсутність фосфоресценції в чистих молекулярних кристалах зумовлена ефективною міграцією триплетних збуджень, в результаті чого відбувається попарна триплет-триплетна анігіляція, що веде до виникнення затриманої флуоресценції. Згодом ця інтерпретація отримала багаторазове підтвердження в експериментальних роботах [1–3].

Подальші дослідження показали, що не всі молекулярні кристали схильні до фосфоресценції. Виявилося, що серед факторів, що сприяють фосфоресценції цих об'єктів, насамперед є мала енергія взаємодії в триплетному стані й короткий час його життя. Це у свою чергу залежить від природи ($\pi\pi^\star$ чи $n\pi^\star$) електронних станів і структури кристалічної ґратки. Бензофенон дуже вдало поєднує ці умови: довжина дифузного зміщення триплетного екситону й час його життя помітно менші, ніж в інших кристалах. Крім того, майже 100% внутрішня $S_1^* \to T_1$ безвипромінювальна конверсія приводить до високої концентрації триплетно збуджених молекул.

Слід зазначити, що в Інституті фізики НАН України роботи з низькотемпературної спектроскопії триплетних станів розпочалися в середині 60-х років під керівництвом академіка М.Т. Шпака. Спочатку завдання полягало у визначенні умов виникнення екситонної фосфоресценції й з'ясування механізму триплет-синглетного випромінювання в реальних молекулярних кристалах [19]. Подальший розвиток цих робіт призвів до відкриття в 1969 р. власної (екситонної) фосфоресценції молекулярних кристалів (бензофенон, $T = 4{,}2$ K) [20].

Серед подальших досліджень з цієї тематики слід відзначити цикл оригінальних робіт [21, 22], виконаних в ІФ АН УРСР у 80-ті роки. Зокрема, було виявлено й вивчено ефекти придушення триплетної екситонної анігіляції у сильних магнітних полях і з високими рівнями оптичного збудження, вперше виміряно вплив величини магнітного поля на константу швидкості спін-ґраткової релаксації локальних триплетних збуджень у кристалах бензофенону.

На початку 2000-х років в ІФ НАНУ з ініціативи Г.О. Пучковської розпочалися роботи з дослідження спектральними методами фізичних властивостей нанокомпозитних матеріалів типу органіка–неорганіка. Зокрема, використовуючи виявлені

Таблиця 1. **Основні властивості різних фаз бензофенону**

Фази	Температура плавлення (склоутворення), К	Просторова группа	Число мол. в елем. комірці	Густина, г/см^3	Параметри елементарної комірки, Å
Стабільна α, ромбічна	324	$P2_12_12_1$	4	1,233	$a = 10{,}27$ $b = 12{,}09$ $c = 7{,}90$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Метастабільна β, моноклинна	301	$C2_c$	8	1,212	$a = 16{,}23$ $b = 8{,}16$ $c = 16{,}36$ $\alpha = \gamma = 90°$ $\beta = 112{,}94°$
Метастабільна γ	296	–	–	–	–
Скловидна X	217	–	–	–	–

Таблиця 2. **Основні параметри триплетних екситонів у різних молекулярних кристалах**

Кристал	Коефіцієнт дифузії D, см^{2}с$^{-1}$	Довжина диффузійного зміщення, мкм	Час життя, с
Антрацен	$2 \cdot 10^{-4}$	10–20	10^{-2}
Нафталін	10^{-5}–10^{-6}	30–40	2,3
Тетрацен	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	2	10^{-4}
Бензофенон	$5 \cdot 10^{-7}$	10^{-1}	10^{-3}

раніше температурні особливості фосфоресценції бензофенону, а також з урахуванням даних з диференційної скануючої калориметрії, АСМ та ІЧ-спектроскопії, була встановлена залежність фазової структури нанокомпозиту від типу наночастинок і стану їхньої поверхні [23–24]. Не маючи змоги в рамках даного формату й обсягу цього повідомлення скільки-небудь докладно зупинитися на всіх роботах з фізики триплетного стану, виконаних в ІФ НАНУ, зазначимо, що деякі основні здобутки у цій галузі представлено у роботах [25, 26].

3. Структура, властивості та спектроскопія бензофенону

Бензофенон $(C_6H_5)_2(OH)$ належить до класу ароматичних кетонів. Нині відомо, що бензофенон існує в трьох кристалічних модифікаціях (стабільна α, метастабільні β та γ), а також в аморфному склоподібному стані (X-фаза). Рентгеноструктурні дослідження α-модифікації йметастабільних фаз виконані в роботах [27, 28]. У табл. 1 наведено деякі характеристики різних структурних фаз бензофенону. Аналіз характеристик триплетних екситонів показав, що є фактори, які сприяють прояву фосфоресценції в спектрах чистих молекулярних кристалів. Це – мала енергія взаємодії в триплетному стані й короткий час життя триплету.

Одним із класів органічних кристалів, які задовольняють цим умовам, є кристали із системою збуджених рівнів типу $n\pi^*$, час життя яких значно менший порівняно з π π^* станами. Бензофенон є типовим прикладом таких кристалів. У бензофеноні довжина дифузійного зміщення триплетних екситонів на один-два порядки менша, ніж у інших молекулярних кристалів, що сприяє виявленню власної (екситонної) фосфоресценції кристалів (табл. 2).

Стосовно досліджень спектральних властивостей триплетного стану молекули бензофенону, то однією з перших можна вважати роботу Теренін а і Єрмолаєва [29], в якій за низьких температур у твердих розчинниках спостерігалося безвипромінювальне перенесення енергії електронного збудження триплетних молекул бензофенону до незбуджених молекул нафталіну. Високороздільні спектри фосфоресценції бензофенону в умовах ефекту Шпольського за температури $T = 4{,}2$ К пізніше були отримані в роботі [30].

Починаючи з 60-х років, спостерігається різке зростання кількості робіт, присвячених вивченню різних аспектів триплетних станів у кристалічно-

му стані загалом, і бензофенону зокрема. Насамперед, це роботи О.М. Файдиша зі співробітниками з вивчення процесів перенесення енергії електронного збудження триплетними екситонами й впливу фазового стану бензофенону на його фосфоресценцію. Шарнов і Хохштрассер виконали теоретичні й експериментальні дослідження щодо визначення ймовірностей заселення та дезактивації спінових підрівнів триплетних станів у кристалі бензофенону. У роботах Лапорта і Хохштрассера наведено результати спектроскопічних досліджень фосфоресценції й поглинання, а також впливу розупорядкування матриці бензофенону на ефективність перенесення триплетної енергії до молекул домішки. Суттєвий вплив на розвиток досліджень триплетних екситонів у молекулярних кристалах мали теоретичні роботи В.Й. Сугакова й експериментальні дослідження харківської школи (ФТІНТ), виконаних А.А. Авдєєнко із співробітниками. Огляд результатів цих та інших авторів у галузі фізики триплетних екситонів більш детально розглянуто в [31].

Вперше про спектри фосфоресценції кристалічного бензофенону повідомляється в роботі Мак-Клюра [32]. Згодом ці дослідження стають дедалі більш ширшими і різноманітнішими. Вивчаються як спектри фосфоресценції, так і синглет-триплетнє поглинання, час життя, кінетика загасання тощо [33, 34]. Як з'ясувалося згодом, ці спектри були обумовлені домішками й дефектами.

Аналіз літературних даних за останні роки свідчить, що дослідження в галузі спектроскопії триплетного стану й структурних перетворень в бензофеноні демонструють нові цікаві результати принципового характеру. Зокрема, в роботах М.О. Стржемечного зі співробітниками (ФТІНТ НАНУ) проводяться комплексні дослідження, спрямовані на встановлення взаємозв'язку між спектрально-люмінесцентними властивостями бензофенону та його галогено-похідними і їх кристалічною структурою [35]. Істотно, що температурні області склоутворення (217 K), кристалізації (250–270 K) і плавлення всіх його фаз (300–323 K) містяться в легко доступних для експерименту областях температур, що робить бензофенон зручним модельним об'єктом для дослідження фазових перетворень та їх впливу на властивості триплетних екситонів. У подальшому відбувалося поступове розширення числа досліджуваних сполук із різноманітними властивостями триплетних екситонів. Певний аналіз і підсумки отриманих результатів на початок 2010 років з фізики триплетних екситонів в органічних сполуках наведено в досить змістовному огляді [36].

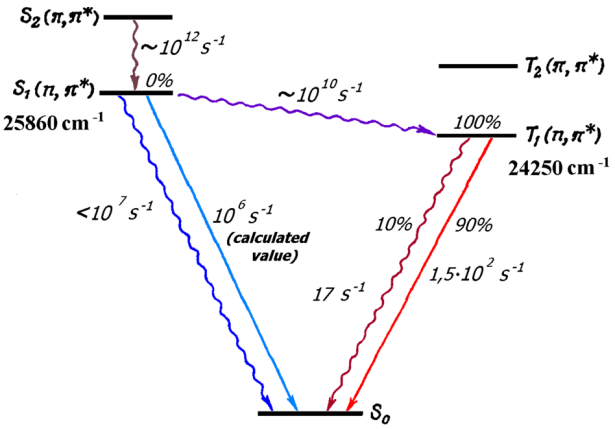

Рис. 2. Схема енергетичних рівнів молекули бензофенону

Попри велику кількість робіт щодо дослідження триплетних станів бензофенону, протягом досить тривалого часу залишалось не з'ясованим принципове питання щодо наявності екситонної фосфоресценції цього кристалу. Так, у ряді публікацій [37, 38] повідомлялось, що спектри фосфоресценції були зміщенні в довгохвильову область на 56 і на 81 см$^{-1}$ порівняно зі спектрами синглет-триплетного поглинання.

Як показали численні дослідження, для отримання екситонної фосфоресценції принциповими умовами є необхідність вирощувати надзвичайно бездефектні та бездомішкові кристали бензофенону. В роботі [20] було досягнуто цих умов та представлено основні характеристики отриманої при цьому екситонної фосфоресценції кристалічного бензофенону. Товщина зразків використаних кристалів становила 2–3 мм. Очищення бензофенону здійснювалося методом зонної плавки та шляхом багаторазової кристалізації з розчину. Схема електронних рівнів бензофенону показана на рис. 2.

На рис. 3 наведені початкові ділянки спектрів фосфоресценції та синглет-триплетного поглинання кристалів бензофенону. Якщо прийняти найбільш короткохвильову смугу в спектрі фосфоресценції з $\nu = 24195$ см$^{-1}$, зумовленою чисто електронним переходом, то різниця частот між цією та наступними смугами відповідають у межах по-

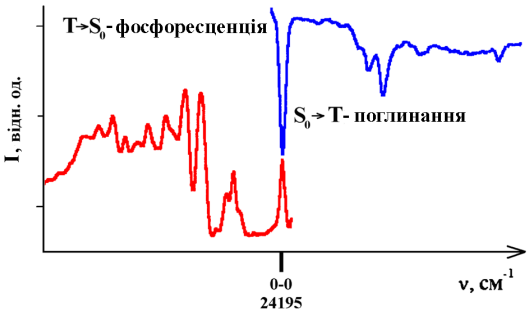

Рис. 3. Початкові ділянки спектрів фосфоресценції й синглет-триплетного поглинання кристалів бензофенону у випадку $T = 4{,}2$ K

милок вимірювань значенням коливальних частот молекули бензофенону, отриманих із спектрів комбінаційного розсіювання й інфрачервоного поглинання. Спектр фосфоресценції складається з великої кількості вузьких квазіліній з чітко вираженою періодичністю. Інтервал періодичності становить 1640 см$^{-1}$, що відповідає валентному коливанню карбонільної групи C=O молекули бензофенону в основному стані. Найінтенсивніші коливання утворюють у спектрі прогресії з трьохквантовими повтореннями.

Як видно з рисунка, і це суттєво, 0–0 смуга у спектрі фосфоресценції резонансно збігається з початковою смугою в спектрі синглет-триплетного поглинання ($\nu = 24195$ см$^{-1}$). Частота найбільш інтенсивного коливання 1218 см$^{-1}$ є періодом повторення основних електронно-коливальних смуг у спектрі поглинання.

Енергетична щілина між спектрами поглинання й випромінювання, що мало місце в роботах [37, 38] засвідчувала дефектний характер фосфоресценції, отриманої цими авторами.

Таким чином, в результаті ретельного очищення бензофенону, вирощування досить якісних кристалів та оберігання їх від дії УФ-випромінювання, яке призводить до небажаного утворення домішок у вигляді продуктів фотохімічних реакцій, вперше вдалося за температури $T = 4{,}2$ K зареєструвати екситонну фосфоресценцію стабільної модифікації кристалічного бензофенону [20].

4. Розділені за часом спектри фосфоресценції

Використання розділеної за часом спектроскопії дає можливість у ряді випадків отримати нові експериментальні результати (недосяжні у звичайних умовах реєстрації спектрів), необхідні для вивчення механізмів таких явищ, як спін-селективні процеси релаксації в збуджених триплетних станах, спектральна міграція, перенесення енергії електронного збудження в конденсованих середовищах, визначення природи випромінювальних центрів тощо.

Слід зазначити, що більшість інформації щодо спектроскопії триплетних екситонів у кристалах бензофенону отримано методами стаціонарної спектроскопії. У відомих на той час роботах тільки в [21] використовувалася нестаціонарна методика реєстрації спектрів фосфоресценції бензофенону для аналізу нелінійних ефектів з високими рівнями накачування. У разі використання розділеної за часом спектроскопії з'являється можливість виділити й проаналізувати складні смуги, які взаємно перекриваються та належать різним випромінювальним центрам з відповідними різними тривалостями життя збуджених станів.

Для отримання розділених у часі спектрів фосфоресценції використовувалося замикання фотопомножувача за допомогою генератора Г5-15 з різною тривалістю затримки імпульсу лазера. Збудження фосфоресценції здійснювалося випромінюванням імпульсного азотного лазера ЛГІ-21 з $\lambda = 337$ нм і тривалістю імпульсу 10 нс. Вихідна імпульсна потужність становила приблизно $1{,}5 \cdot 10^4$ Вт/см^2. Тривалість імпульсу відмикання дорівнювала 200 мкс. Частота проходження лазерних імпульсів збудження під час запису спектрів становила 25 імп./сек, а під час вимірювання часу життя – 10 імп./сек. Така методика давала можливість реєструвати інтенсивність фосфоресценції в різні проміжки часу після імпульсу збудження і виділяти в "чистому" вигляді з інтегрального спектру його складові з різною тривалістю життя.

Аналіз отриманих результатів дав можливість встановити, що в спектрі фосфоресценції стабільної фази бензофенону поряд з екситонним випромінюванням існують дві системи смуг з різною тривалістю збудженого триплетного стану і які не можуть бути виявлені й зареєстровані на фоні значно більш інтенсивного випромінювання екситонів у звичайних (інтегральних) спектрах. Показано, що зі збільшенням часу затримки після лазерного імпульсу збудження спектр зазнає суттєвої деформації та змін, і на пізніх стадіях реєстрації в спектрі спостерігається лише широка безструктур-

на смуга випромінювання і повністю зникає екситонний спектр. На рис. 4 представлені початкові ділянки спектрів фосфоресценції кристалічного бензофенону, що відповідають різним часовим інтервалам затримки імпульсу відкривання напруги фотопомножувача відносно лазерного імпульсу. Час затримок Δt складав 1, 1,5, 2, 3, 5 і 10 мс. Головною особливістю отриманих результатів є різка залежність форми й структури спектрів від часу затримки. Слід зазначити, що ця виразна часова залежність має місце в мілісекундному діапазоні затримок, тоді як для значно коротших часових затримок структура спектру фосфоресценції нечутлива до їх величини. Так, характер спектрів фосфоресценції стабільної модифікації бензофенону, отриманих для $\Delta t = 1$ мс і 0,1 мкс, практично співпадають, за винятком того, що в останньому випадку інтенсивність спектра зменшується майже в 60 разів.

У наших експериментах з $\Delta t = 1$ мс спектр співпадає зі спектром екситонної фосфоресценції, отриманим зі стаціонарним збудженням. Зі зростанням часу затримки в області 23150 см$^{-1}$ виникає нова смуга (X), відносна інтенсивність якої різко зростає порівняно з 0–0-переходом екситонного спектру.

У подальшому, починаючи з $\Delta t = 3$ мс, найбільшу інтенсивність має X-смуга (а інтегральна інтенсивність спектру падає приблизно на три порядки). Водночас у довгохвильовій ділянці спектру виникає широка безструктурна смуга з максимумом близько 20000 см$^{-1}$. У випадку коли $\Delta t = 10$ мс у випромінюванні ще помітні "сліди" екситонної фосфоресценції та X-смуги, тоді як для $\Delta t = 30$ мс спектр складається лише з однієї широкої смуги (рис. 4, вставка). З наведених даних випливає, що в усьому досліджуваному інтервалі часових затримок частота максимуму екситонної фосфоресценції в точці 24050 см$^{-1}$ залишається незмінною, а положення X-смуги зі збільшенням затримки зсувається в довгохвильову область. Зі зростанням Δt від 2 до 10 мс зсув становить 127 см$^{-1}$.

Таким чином, за допомогою розділеної за часом спектроскопії встановлено, що інтегральний спектр фосфоресценції стабільної фази бензофенону складається з трьох систем спектральних смуг, які перекриваються, з відповідно різними часами згасання кожної з них. Співвідношення інтенсивностей між складовими спектру істотно залежать від часу затримки після лазерного імпульсу збудження. За один із цих спектрів відповідає випромінювання триплетних екситонів. Другий спектр обумовлений наявністю склоподібної фази бензофенону, яка формується у місцях структурних дефектів. Третій спектр, ймовірно, пов'язаний з випромінюванням ексімерів, що утворилися з молекул бензофенону, або продуктів його фотохімічних реакцій [31].

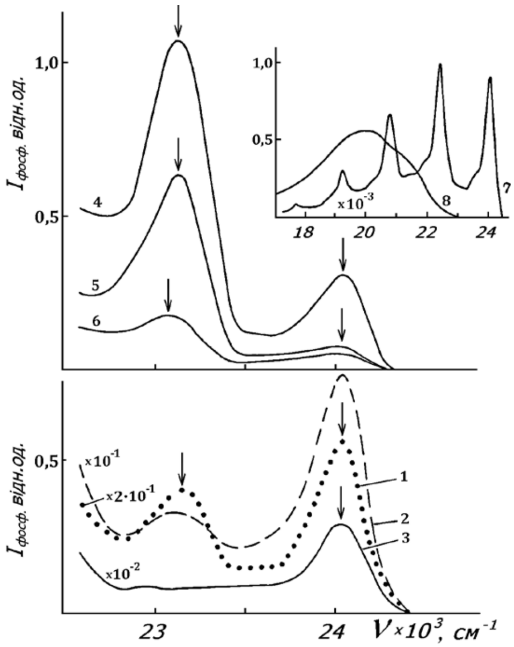

Рис. 4. Початкові ділянки розділених за часом спектрів фосфоресценції кристалічного бензофенону. Часові інтервали затримок: *1* – 1 мс; *2* – 1,5 мс, *3* – 2 мс, *4* – 3 мс, *5* – 5 мс, *6* – 10 мс. На вставці – розділені у часі спектри фосфоресценції кристалічного бензофенону; інтервали затримок: *7* – 0,1 мс, *8* – 30 мс

5. Фосфоресценція та наноструктура склоподібної модифікації бензофенону

Спектр фосфоресценції X-модифкації бензофенону в температурному інтервалі 200–4,2 K складається з однієї серії широких смуг з характерним для групи C=O коливальним інтервалом 1640 см$^{-1}$. За температури 220 K максимум короткохвильової смуги міститься близько 23700 см$^{-1}$. Зі зниженням температури до 97 K спектр зміщується в довгохвильову область на 370 см$^{-1}$. З подальшим зниженням температури до 4,2 K максимум зміщу-

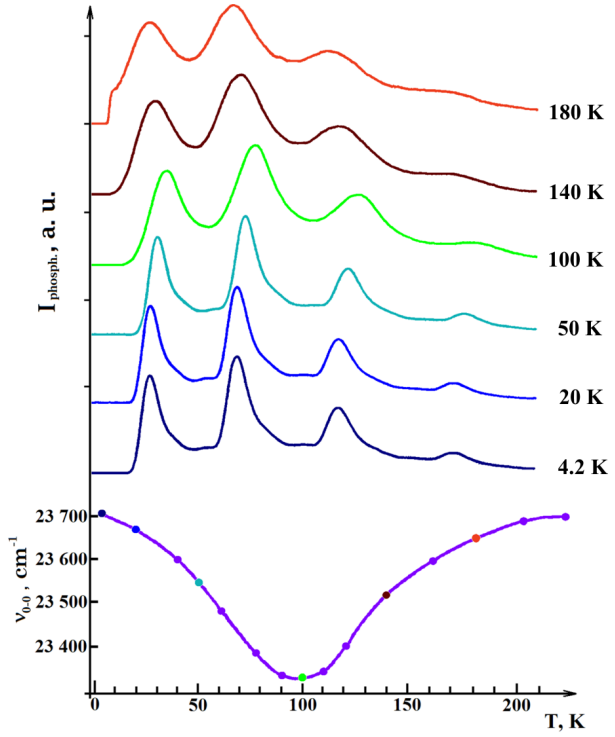

Рис. 5. Температурна залежність положення спектру фосфоресценції скловидного бензофенону за шкалою частот

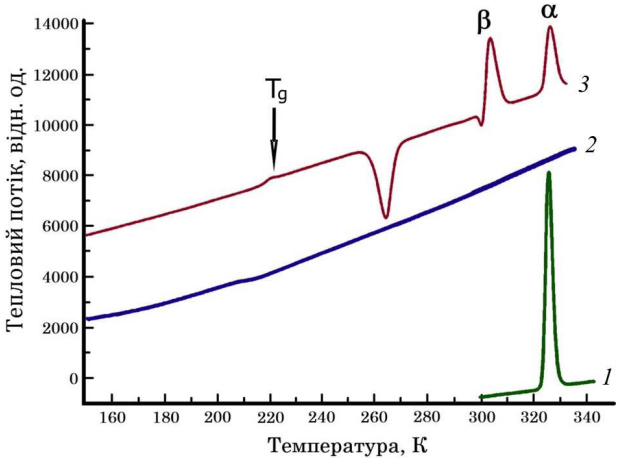

Рис. 6. ДСК – термограми бензофенону: *1* – нагрівання кристалічної фази; *2* – охолодження розплаву; *3* – нагрівання склоподібної модифікації

ється в протилежну, короткохвильову, область також на 370 см$^{-1}$. Таким чином, за температур 220 і 4,2 К положення спектрів на шкалі енергій співпадають (рис. 5). Цей нетривіальний результат було детально вивчено і інтерпретовано в роботі [39].

Для інтерпретації "аномальної" температурної залежності спектру фосфоресценції склоподібного бензофенону було використано модельні уявлення, які описують процеси транспорту носіїв заряду й перенесення енергії електронного збудження в розупорядкованих аморфних і склоподібних молекулярних структурах [40, 41].

Одним з актуальних завдань фізики твердого тіла є вивчення природи й властивостей невпорядкованих конденсованих систем, що мають аморфну та склоподібну структуру. Їхні оптичні й електронні властивості суттєво відрізняються від властивостей їхніх кристалічних аналогів. Попри велику кількість робіт з дослідження структури скла, досі немає єдиної теоретичної концепції структури склоподібного стану речовини і немає чіткого її розуміння. Тому була потреба в додаткових експериментах дослідження різних фізичних властивостей, які містять нову інформацію про структуру склоподібних систем. Зокрема в роботі [42] у широкому температурному інтервалі були детально досліджені спектри КР бензофенону. Один з головних результатів цих досліджень полягав у тому, що в низькочастотній області спектру було виявлено так званий *бозонний* пік, наявність якого є ознакою скловидної структури речовини.

Для вивчення структури склоподібного бензофенону використовувався комплексний підхід із застосуванням методів диференціальної скануючої калориметрії (ДСК), раманівської спектроскопії (КРС), люмінесценції й діелектричних вимірювань.

6. ДСК-термограми

ДСК вимірювання проводилися на приладі Perkin Elmer DSC7 зі швидкістю нагріву й охолодження 20 °C/хв., в інтервалі 150–350 К. На рис. 6 дана типова ДСК термограма, на якій зафіксовано всі фазові перетворення, які відбулися в бензофеноні в інтервалі температур 143–353 К. Крива 1 демонструє лише один сильний перехід у точці 329,9 К, який відповідає точці плавлення α-бензофенону.

Під час охолодження розплаву бензофенону (крива *2*) спостерігається низькоенергетичний перехід близько 211,7 К, що відповідає точці склування, тобто утворенню Х-фази. Найбільш інформативною є крива *3*, яка відображає процес нагрівання Х-бензофенону.

У цьому випадку спостерігаються всі температурно індуковані структурні перетворення склоподібного бензофенону. Насамперед це точка 216,8 К, яка відповідає переходу склоподібного стану в переохолоджену рідину. Зазначимо, що під час переходу через цю точку структура спектрів фосфоресценції помітно не змінюється, крім падіння інтегральної інтенсивності фосфоресценції переохолодженої рідини приблизно в 5 разів. В області температур 240–261 К відбувається утворення β-фази, з подальшим її переходом у α-модифікацію. Процес супроводжується виділенням великої кількості тепла. Два чітких вузьких піки в точках 301 і 323,9 К відповідають точкам плавлення α- і β-фази бензофенону відповідно.

Також важливо зазначити, що теплові властивості бензофенону залежать від напрямку зміни температури. Так, на кривій *2* ми не помічаємо процесу кристалізації під час охолодження рідкого бензофенону. І це природно, оскільки у повністю невпорядкованій рідкій фазі немає центрів кристалізації. Водночас під час нагрівання скла наноструктурні фрагменти, що виникли в процесі склоутворення, внаслідок зменшення в'язкості й зростання дифузії стають центрами кристалізації [39].

Нині успішно розробляється концепція взаємозв'язку фізичних властивостей скла з його наноструктурою. Різні експериментальні дані свідчать про наявність у стеклах певних універсальних структурних утворень розміром кілька нанометрів. Склоподібні й аморфні структури мають так званий середній порядок (medium-range order), тоді як кристалічні тіла з трансляційною симетрією мають дальній порядок.

На сьогодні в ряді як теоретичних, так і експериментальних робіт показано, що положення бозонного піку пов'язано з розмірами структурних неоднорідностей, що характеризуються радіусом середнього порядку R, величина якого пропорційна відношенню швидкості звуку до частоти бозонного піку.

Величина радіусу середнього порядку R визначається співвідношенням [43]:

$$R = K\frac{\upsilon_{\text{Д}}}{\nu C},$$

де ν – частота бозоного піку в см$^{-1}$, C – швидкість світла, K – безрозмірний коефіцієнт, значення якого залежить від форми кластеру, $\upsilon_{\text{Д}}$ – дебаївська швидкість [43]:

$$\upsilon_{\text{Д}} = \left[\frac{1}{3}\left(\frac{2}{\upsilon_t^2} + \frac{1}{\upsilon_\ell^2}\right)\right]^{-1/3}.$$

Таким чином, використовуючи експериментально виміряні величини повздовжньої та поперечної швидкостей звуку в склоподібному бензофеноні (υ_ℓ = 2,1 км/с, υ_t = 1,5 км/с), а також значення частоти бозонного піку в спектрі КРС ν = = 17 см$^{-1}$, було розраховано значення R, яке виявилося рівним (30 ± 5 Å).

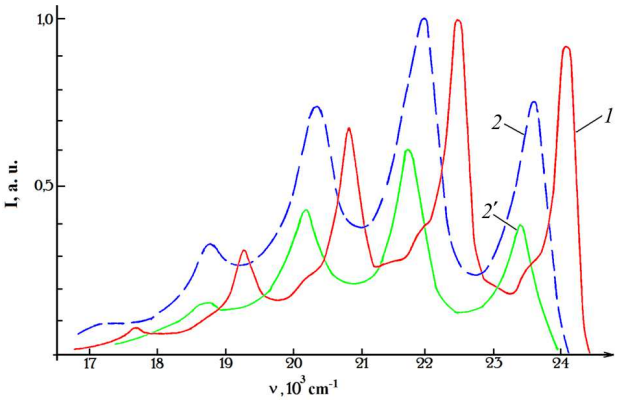

Рис. 7. Спектри фосфоресценції полікристалічного (*1*) та склоподібного (*2, 2′*) бензофенону з часами затримки 0,1 мкс (*1, 2*) та 10 мс (*2*)

7. Особливості фізичних властивостей склоподібного бензофенону та його структура

На рис. 7. представлені спектри фосфоресценції склоподібного бензофенону при $T = 4,2$ К, розділені у часі. Видно, що в міру збільшення часу затримки Δt від моменту лазерного імпульсу збудження до моменту реєстрації, спектри зміщуються в довгохвильову область. Так, при $\Delta t = 10$ мс величина зсуву становила 100 см$^{-1}$. Для пояснення експериментальних результатів були використані модельні уявлення, що пояснюють процеси транспорту носіїв заряду і перенесення енергії електронного збудження в невпорядкованих аморфних і склоподібних молекулярних структурах, які запропонував Бесслер [40] і які широко використовуються для опису електронних і оптичних властивостей цього класу сполук.

На рис. 8. показано схему енергетичної релаксації електронного збудження в склоподібних се-

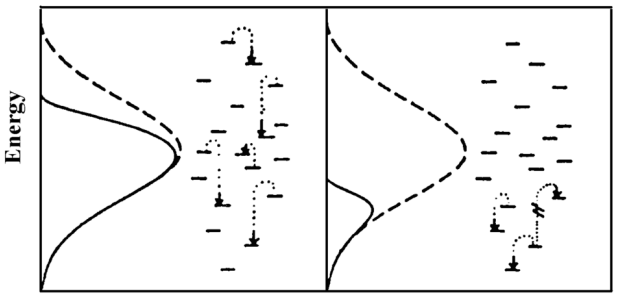

Рис. 8. Схема релаксації електронної енергії збудження в невпорядкованих системах. Штрихова лінія: гаусівський розподіл енергетичних станів. Суцільна лінія: ліворуч – розподіл заселеності енергетичних станів через короткий проміжок часу після імпульсу збудження; справа – те саме після тривалого проміжку часу [40]

редовищах. Внаслідок енергетичної та топологічної невпорядкованості в конденсованих молекулярних системах їх спектральні смуги зазнають значних неоднорідних розширень і мають гаусівський розподіл. Виникнувши на довільному вузлі, електронне збудження не залишиться на ньому, а мігруватиме в межах цього розподілу. За досить низьких температур, коли величина неоднорідного розширення розподілу центрів значно більша за величину kT, сильно проявлятиметься незворотний характер міграції. Передача збудження центрам, енергетичні рівні яких розташовані нижче, стає значно ймовірнішою, ніж зворотний термоактиваційний процес. У результаті переважно заселеними виявляться низько розташовані рівні в межах неоднорідного контуру. Крім того, різні центри цього ансамблю мають різні константи швидкості розпаду, що викликає зміни спектра в процесі загасання протягом життя збудженого стану. Сукупність спектральних і кінетичних явищ, пов'язаних із передачею збудження в невпорядкованих структурах, отримала в літературі назву спектральної дифузії [44]. Таким чином, внаслідок спектральної дифузії триплетних збуджень у склоподібному бензофеноні спостерігається довгохвильове зміщення спектрів.

Фосфоресценція склоподібного бензофенону суттєво відрізняється від кристалічної. На рис. 9 представлені температурні залежності частот електронних переходів, напівширин спектральних смуг і відносних квантових виходів склоподібного й кристалічного (α-фаза) бензофенону. Насамперед, привертає увагу своєрідна залежність частоти електронного переходу спектра фосфоресценції скла від температури.

Одна з можливих гіпотез, що пояснюють спостережуване явище, полягає в тому, що щільність заселення збуджених електронних станів визначається двома конкуруючими факторами: міграцією енергії триплетного збудження, що викликає червоне зміщення, і термоактиваційними процесами, які спричиняють протилежне зміщення. Як було показано [45], у склоподібному бензофеноні в інтервалі 4,2–100 K спостерігається різке (експоненційне) зростання коефіцієнта дифузії триплетних збуджень, що викликає червоне зміщення спектра. Починаючи з $T = 100$ K і вище, внесок термоактиваційних процесів стає переважним і спостерігається зміщення спектрів у фіолетову область.

Щодо порівняльних характеристик напівширин смуг і відносних квантових виходів фосфоресценції кристалічного й склоподібного бензофенону, то вони наочно представлені на рис. 9, *б* та *в*. Наведені результати показують, що температурні залежності основних спектральних характеристик фосфоресценції бензофенону мають низку особливостей порівняно з кристалами. Крім того, в області температур 95–100 K у склоподібному бензофеноні відбувається різка зміна його властивостей. Зокрема, у роботі [46] температурна залежність часу спін-ґраткової релаксації в склоподібному бензофеноні, визначена методом ЯМР, різко збільшується також в області 100 K. Слід зазначити, що виміряна нами температурна залежність діелектричної проникності ε (дійсна складова), бензофенону помітно залежить від швидкості охолодження. Під час різкого охолодження розплаву, коли утворюється склоподібна структура, величина відносної стрибкоподібної зміни $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ в області температури 95 K становила 16%.

У разі повільного охолодження розплаву зразок був переважно полікристалічною масою, величина $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ була всього лише 7%. З наведених експериментальних результатів, отриманих нами та іншими авторами, випливає, що різні за своїми характеристиками фізичні властивості склоподібного бензофенону, отримані незалежними експериментальними методиками, несподівано синхронно змінюються стрибкоподібним чином саме в області температур 95–100 K (рис. 10). Це може свідчити про те, що в склоподібному бензофеноні в області вказаної температури відбуваються певні стру-

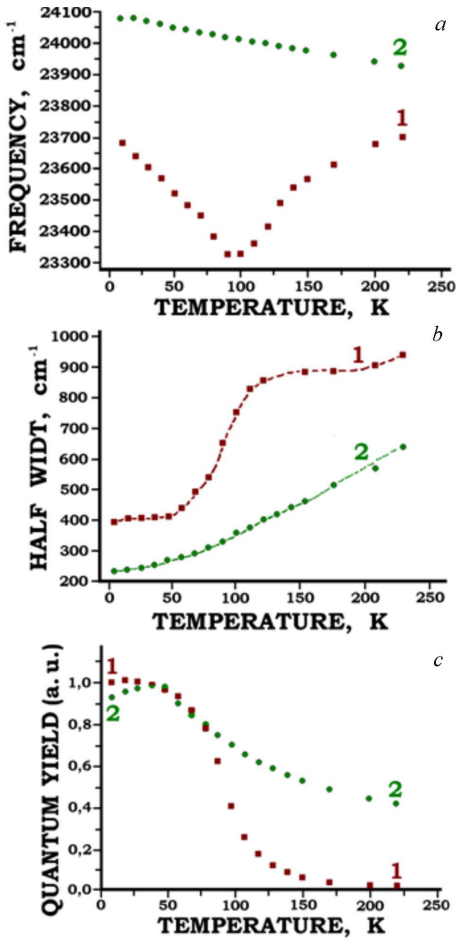

Рис. 9. Температурні залежності основних спектральних властивостей склоподібного (*1*) та кристалічного (*2*) бензофенону: *a* – положення спектрів фосфоресценції за шкалою частот; *b* – напівширини перших короткохвидльових смуг у спектрах; *c* – відносні квантові виходи

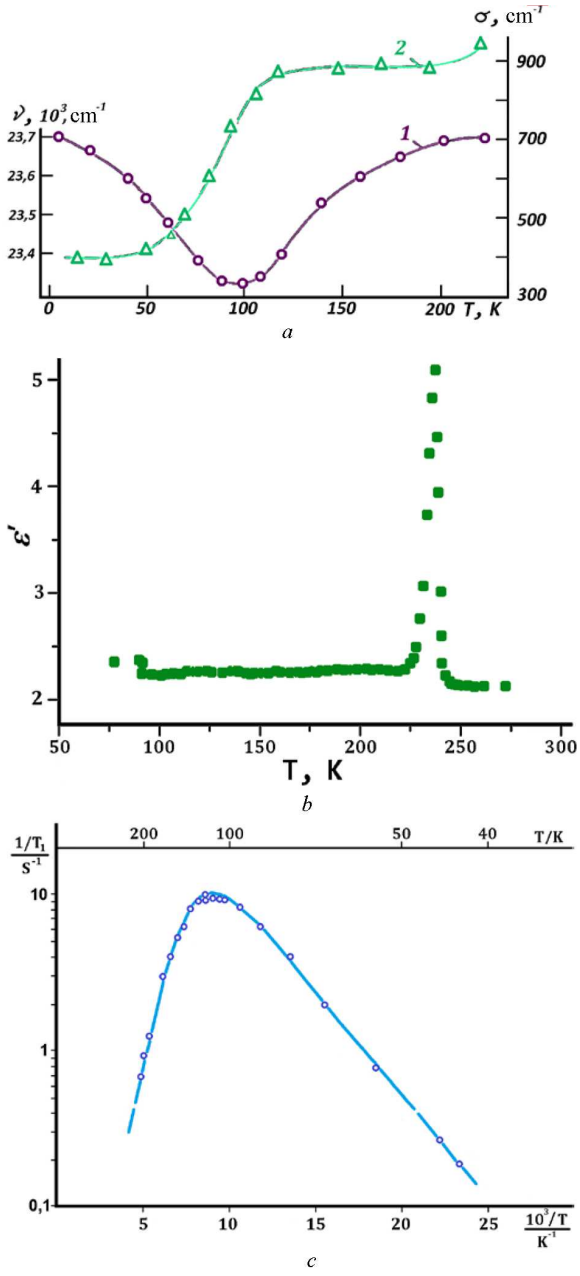

Рис. 10. Температурні залежності деяких фізичних характеристик скловидного бензофенону: *a* – положення спектру фосфоресценції (крива *1*) за шкалою частот ν і значення напівширин (крива *2*) першої коротковолнової смуги спектру σ; *b* – діелектрична проникність; *c* – константа швидкості спін-ґраткової релаксації

ктурні зміни на мікроскопічному рівні. Якщо розглядати скло як нерівноважний стан рідини з великим часом релаксації за низьких температур, то перебудова його структури відбувається в міру дифузійної та інших видів рухливості атомів і молекул. У випадку молекулярного скла й полімерів ці процеси вивчені методами діелектричної спектроскопії й описані в рамках уявлень про α- і β-релаксацію [47]. На сьогодні в літературі немає єдиної моделі й інтерпретації β-переходів на мікроскопічному рівні для різних речовин. Водночас зазначається, що β-переходи спостерігаються практично в усіх вивчених склоподібних і аморфних структурах і є однією з універсальних і фундаментальних властивостей невпорядкованих структур. Таким чином, усі особливості й аномалії, що спостерігаються в склоподібному бензофеноні в обла-

сті температури порядку $T = 90$–100 K, якісно можуть бути співставлені зі своєрідним структурним фазовим переходом, який реалізується в результаті стрибкоподібної зміни рухливості молекул бензофенону за цієї температури.

В Інституті фізики НАН України під керівництвом А.К. Кадащука й у співдружності з зарубіжними партнерами виконано цикл комплексних досліджень з фізики триплетних екситонів у органічних напівпровідникових матеріалах. Зокрема, вперше виявлено й досліджено фосфоресценцію ряду класів π-спряжених полімерів, таких як полі-флуорени та полі-спіро-флуорени [48], полімери драбинного типу – полі(пара-фенілен-карбазол) [49]; для плівок цих матеріалів досліджено внесок триплетних екситонів у рекомбінаційну та термічно стимульовану люмінесценцію.

Виявлено також власну фосфоресценцію кремнійорганічного σ-спряженого полімеру полі-(метилфенілсилану) (PMPSi) у розчині й твердій фазі, спектр якої мав вигляд широкої безструктурної смуги зсунутої на 0,85 еВ нижче рівня збудженого синглетного стану полімеру, а також досліджено кінетику загасання фосфоресценції PMPSi та її залежність від температури [50]. За допомогою ряду домішкових молекул як донорів або акцепторів енергії триплетних збуджень було кількісно досліджено триплет-триплетне перенесення енергії в плівках PMPSi і встановлено значну величину спін-орбітального розщеплення в PMPSi (близько 6600 см$^{-1}$), що вказує на сильну кореляцію σ-електронів і свідчить на користь концепції екситону Френкеля для полімерів даного типу.

Оригінальні дослідження дали змогу виявити надзвичайно ефективну власну фосфоресценцію з квантовим виходом на рівні 15% в спряженому полімері полі-(біфеніл-метилсилані) (PMBSi), що принаймні на 4–5 порядків більше за значення квантового виходу відомого для цього класу матеріалів, які не містять важких атомів. Встановлено, що високий вихід інтеркомбінаційної конверсії в цьому полімері обумовлений тим, що найнижчий збуджений синглетний стан є станом з внутрішньо-молекулярним перенесенням заряду, який має дуже мале синглет-триплетне розщеплення порівняно з нейтральними екситонними станами [51].

Вперше експериментально визначено енергію синглет-триплетного розщеплення електрон-діркових пар у спряжених полімерах, які є проміжним станом, що передує рекомбінації зарядів, і прекурсором утворення екситонів у певному спіновому стані [52]. Ці результати дали змогу пояснити вплив морфології полімерів на співвідношення виходу синглетних і триплетних екситонів в процесах рекомбінації зарядів в органічних світловипромінюючих діодах.

У модельній композитній системі на основі полімерної матриці, допованої молекулами метал-органічних комплексів (так званих "триплетних емітерів") досліджено динаміку триплетних збуджень. Виявлено ефект спектральної дифузії в фосфоресценції домішки, що доводить можливість міграції триплетних екситонів в системі енергетично невпорядкованих станів молекул домішок. Ці результати підтверджують нещодавно запропоновану модель далекодійного диполь-дипольного перенесення триплетних збуджень у таких фосфоресцентних матеріалах [53]. Також було проведено всебічне дослідження динаміки триплетних екситонів і механізму перенесення енергії в плівках модельного композитного матеріалу на основі 9,10-дифенілантрацену з домішкою платинового комплексу порфірину (PtOEP) як сенсибілізатора триплетних збуджень матриці, в якому була виявлена некогерентна ап-коверсія енергії збуджувального світла для ультранизьких рівнів збудження завдяки процесу триплет-триплетній анігіляції [54]. Було встановлено, що процес дифузії триплетних екситонів в агрегатах домішки PtOEP визначає загальну швидкість перенесення енергії збудження в твердотільних системах цього типу.

Вперше виявлено явище так званого "невертикального" передавання енергії триплетних збуджень в твердих матрицях органічних напівпровідників допованих молекулами акцептора триплетного збудження – циклоокта-тетраеном [55]. Раніше подібні акцептори триплетів використовувались лише в рідких розчинах лазерів на барвниках. Цей ефект уможливив вирішення актуальної проблеми падіння квантового виходу електролюмінесценції з великими рівнями збудження й проблеми паразитних втрат через триплет-триплетне поглинання в органічних твердотільних лазерах з електричною накачкою. На основі цього дослідження отримано патенти США та ЕС на метод ефективного гасіння триплетних збуджень у твердотільних органічних матеріалах з використанням "невертикальних" триплетних акцепторів [56].

Запропоновано ефективний механізм власної фотогенерації носіїв заряду в органічних однокомпонентних матеріалах за рахунок бімолекулярного процесу анігіляції триплетних збуджень для відносно низьких рівнів оптичного опромінення [57].

Розроблено аналітичну теорію для описання дифузії триплетних збуджень у невпорядкованих органічних матеріалах. Модель було застосовано для опису температурної залежності дифузії триплетних екситонів у модельному спряженому полімері із сильною спін-орбітальною взаємодією через вміст важких атомів (Pt), який характеризується дуже слабким енергетичним безпорядком [58]. Встановлено, що перенесення триплетних збуджень у цій системі є термоактивованим процесом лише вище деякої критичної температури і майже не залежить від температури нижче цієї величини. Також встановлено залежність критичної температури від співвідношення параметру енергетичного розупорядкування й енергії зв'язку полярона.

На прикладі ряду молекул ароматичних амінів, введених в полімерні матриці доведено, що ймовірність інтеркомбінаційної конверсії з першого збудженого синглетного стану в триплетний стан залежить від хімічної природи й конфігурації молекули, а також зростає зі збільшенням густини полімерної матриці та за умови прикладання зовнішнього одновісного тиску, що обумовлено посиленням зміщування хвильових функцій молекул аміну й матриці [59, 60].

Показано, що виявлений і досліджений ефект спектральної дифузії пов'язаний із триплетними рівнями домішок метал-органічних комплексів у нейтральній полімерній матриці, що є доказом нового механізму переносу триплетних збуджень у таких матеріалах подібного до далекодійного перенесення за механізмом Фьорстера, який раніше застосовувався лише для пояснення перенесення енергії синглетних збуджень [61–63].

Насамкінець варто звернути увагу на два нещодавно опубліковані фундаментальні огляди з різноманітних питань фізики триплетних екситонів у різноманітних органічних середовищах [64, 65].

Автори висловлюють подяку А.К. Кадащуку і О.Ю. Вахніну за надання матеріалу з фізики триплетних екситонів в органічних напівпровідникових матеріалах.

1. S.K. Lower, M.A. El-Sayed. The triplet state and molecular electronic processes in organic molecules, *Chem. Rev.* **66** (2), 199 (1966).
2. В.Л. Ермолаев. Перенос энергии в органических системах с участием триплетного состояния. *УФН* **80** (1), 3 (1963).
3. С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита. *Молекулярная спектроскопия триплетного состояния* (Мир, 1972).
4. G. Sternlicht, G.C. Nieman, G.W. Robinson. Triplet-triplet annihilation and delayed fluorescence in molecular aggregates. *J. Chem. Phys.* **38** (6), 1326, (1963).
5. В.І. Мельник, М.Т. Шпак. Фосфоресценція кристалічного нафталіну, зумовлена домішкою тіонафтену. *УФЖ* **11** (8), 919 (1966).
6. В.И. Мельник. О влиянии примесных молекул на триплет-синглетный переход в кристаллическом нафталине. *УФЖ* **12** (3), 425 (1967).
7. H. Port, H.C. Wolf. Phosphoreszenz und verzogerte fluoreszenz von naphthalin in vershiedenen mischkristallen. *Z. Naturforsch A* **23** (2), 315 (1968).
8. Y. Vdagawa, T. Azumi, M. Ito, S. Nagakura. Phosphorescence and triplet-singlet absorption spectra of benzophenone crystal at 4.2 K. *J. Chem. Phys.* **49** (9), 3764 (1968).
9. R.E. Merrifield. Exciton multiplicities. *J. Chem. Phys.* **23** (2), 401 (1955).
10. J. Jortner, S.A. Rice, J.L. Katz, S. Shoi. The triplet excitons in molecular crystals. *J. Chem. Phys.* **42** (1), 309 (1965).
11. А.С. Давыдов. *Теория поглощения света в молекулярных кристаллах* (Наукова думка, 1951).
12. M.C. De Groot, I.A. Hesselman, J.H. Van der Waals. Phosphorescence and spin polarization. *Mol. Phys.* **12** (3), 259 (1967).
13. A.I. Kwiram. Optical detection of paramagnetic resonance in phosphorescent triplet states. *Chem. Phys. Lett.* **1** (3), 272 (1967).
14. Н.И. Остапенко, В.И. Сугачев, М.Т. Шпак. *Спектроскопия дефектов в молекулярных кристаллах* (Наукова думка, 1988).
15. В.Л. Броуде, Э.И. Рашба, Е.Ф. Шека. *Спектроскопия молекулярных экситонов* (Энергоиздат, 1981).
16. А.С. Давыдов. *Теория молекулярных экситонов* (Наука, 1968).
17. S.K. Lower, M.A. El-Sayed. The triplet state and molecular electronic processes in organic molecules. *Chem. Rev.* **66** (2), 199 (1966).
18. G. Marcello. Triplet-triplet annihilation in micelach including migration of triplet state. *J. Phys. Chem.* **99** (2), 4181 (1995).
19. В.И. Мельник. О влиянии примесных молекул на триплет-синглетный переход в кристаллическом нафталине. *УФЖ* **12** (3), 425 (1967).
20. В.И. Мельник, М.Т. Шпак. Фосфоресценция и синглет-триплетное поглощение кристаллов бензофенона при 4,2 К. *Оптика и спектроскопия* **29** (3), 610 (1970).

21. А.А. Делюков, Г.В. Климушева, А.В. Турчин. Самоподавление экситон-экситонной аннигиляции в плотной системе молекулярних экситонов. *Письма в ЖЭТФ* **44** (5), 255 (1986).
22. А.А. Делюков, Г.В. Климушева, Н.А. Трипачко. Спин-решеточная релаксация локальних триплетных возбуждений кристалла бензофенона. *ФТТ* **26** (7), 2143 (1984).
23. Т.В. Безродна. *Спектроскопічні дослідження особливостей структури та міжмолекулярних взаємодій в гетерогенних наносистемах на основі діоксиду титану* (Дис. канд. фіз.-мат. наук: *01.04.15.*, ІФ НАН України, Київ, 2004).
24. T. Bezrodna, G. Puchkovska, V. Melnik, V. Shimanovska, V. Vorob'ev. Peculiarities of benzophenone structure in heterogeneous systems with Fe- and Cu-doped TiO_2 particles. *J. Mol. Struct.* **651–653** (2), 459 (2003).
25. А.В. Турчин. *Исследование процессов взаимодействия триплетных возбуждений в молекулярных кристаллах* (Дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07, ИФ АН УССР, Київ, 1989).
26. В.И. Мельник. *Спектрально-люминесцентные исследования триплетних состояний в молекулярних системах* (Дис. докт. физ.– мат. наук: 01.04.07, ИФ НАН Украины, Київ, 2006).
27. Г.М. Лобанова. Молекулярная и кристаллическая структура бензофенона. *Кристаллография* **13** (6), 984 (1968).
28. H. Kutzke, H. Klapper, R. Hammond, K. Roberts. Metastable β-phase of benzo-phenone: independent structure determinations via X-ray powder diffraction and single crystal studies. *Acta Cryst.* **56** (2), 486 (2000).
29. А.Н. Теренин, В.Л. Ермолаев. Сенсибилизованная фосфоресценция органических молекул при низкой температуре. *ДАН СССР* **85** (3), 547 (1952).
30. Т.Н. Болотникова, Л.К. Артемова. Квазилинейчатый спектр излучения бензофенона в толуоле при 4,2 К. *Опт. и спектр.* **33** (2), 371 (1972).
31. В.І. Мельник. Спектроскопія і кінетика загасання триплетних збуджень у кристалічному і аморфному бензофеноні. *УФЖ* **44** (1-2), 86 (1999).
32. D.S. Mc Clure, P.L. Hanst. Excited triplet states of some polyatomic molecules. *J. Chem. Phys.* **23** (10), 1772, (1955).
33. J.L. Laporte, G. Nouchi, Y. Rousset. Phosphorescence of the benzophenone crystals. *J. Chem. Phys.* **57** (4), 1767 (1972).
34. J.L. Laporte, R. Lochert, G. Nouchi, Y. Rosset. Phosphorescence of the crystalline benzophenone phase. *Compt. Rend.* **273** (3), 124 (1971).
35. L. Adamowicz, M.A. Strzhemechny, S.G. Stepanian, D.I. Zloba, L.M. Buravtseva, O.S. Pyshkin, Yu.P. Piryatinski, G.V. Klishevich, V.I. Melnyk. Scenario of temperature-related variation of phosphorescence spectra of ortho-bromobenzophenone crystal. *Chem. Phys.* **463**, 59 (2015).
36. A. Köhler, H. Bässler. Triplet states in organic semiconductors. *Mater. Sci. Engin. R* **66** (4–6), 71 (2009).
37. S. Dym, R.M. Hochstrasser, M. Sharnoff. Assignment of the lowest triplet state of the carbonyl group. *J. Chem. Phys.* **48** (2), 646 (1968).
38. Y. Udakowa, T. Azumi, M. Ito, S. Nagakura. Phosphorescence and triplet-singlet absorption spectra of benzophenone crystal at UZK. *J. Chem. Phys.* **49** (9), 3764 (1968).
39. Г.В. Клишевич, Н.Д. Курмей, Н.И. Лебовка, В.И. Мельник, А.Г. Терещенко. Особенности фосфоресценции и структура стеклообразного бензофенона *ЖПС* **88** (4), 524 (2021).
40. R. Richert, H. Bassler. Dispersive triplet excitation transport in organic glass. *J. Chem. Phys.* **84** (6), 3567 (1986).
41. В.К. Малиновский, В.Н. Новиков, А.П. Соколов. О наноструктуре неупорядоченных тел. *УФН* **143** (5), 119 (1993).
42. Н.А. Давыдова, В.И. Мельник, К.И. Нелипович, Я. Баран, М. Дрозд. Бозонный пик и наноструктура стеклообразного бензофенона. *ФТТ* **43** (8), 1528 (2001).
43. В.К. Малиновский, В.Н. Новиков, Н.В. Суровцев, А.П. Шебанин. Изучение аморфных состояний SiO_2 методом комбинационного рассеяния света *ФТТ* **42** (1), 62 (2000).
44. В.И. Мельник. Спектральная миграция и особенности затухания триплетных возбуждений в стеклообразном бензофеноне *ФТТ* **40** (6) 1052 (1998).
45. В.И. Мельник, К.И. Нелипович, А.Н. Файдыш, М.Т. Шпак, Л.Б. Янковская. Температурная завимость переноса энергии возбуждения в легированном Х-бензофеноне. *ЖПС* **34** (6), 1078 (1981).
46. W. Müller-Warmuth, W. Otte. Nuclear magnetic relaxation and low temperature molecular mobility in organic glasses. *J. Chem. Phys.* **72** (3), 1749 (1980).
47. С.А. Дзюба, Ю.Д. Цветков. Молекулярная подвижность в переохлажденных жидкостях и стеклах. *ЖСХ* **28** (3), 16 (1987).
48. A. Kadashchuk, A. Vakhnin, Y. Skryshevski, V. Arkhipov, E. Emelianova, H. Bässler. Thermally stimulated luminescence in π-conjugated polymers containing fluorene and spirobifluorene units. *Chem. Phys.* **291**, 243 (2003).
49. S.A. Patil, U. Scherf, A. Kadashchuk. New conjugated ladder polymer containing carbazole moieties. *Advan. Func. Mater.* **13** (8), 609 (2003).
50. Yu. Skryshevski, Yu. Piryatinski, A. Vakhnin, I. Blonsky, A. Kadashchuk, S. Nešpůrek. Triplet state spectroscopy of σ-conjugated poly[methyl-(phenyl)silylene]. *Optical Materials* **30**, 384 (2007).
51. A. Kadashchuk, Y. Skryshevski, A. Vakhnin, S. Toliautas, J. Sulskus, R. Augulis, V. Gulbinas, S. Nespurek, J. Genoe, L. Valkunas. Highly efficient intrinsic phosphorescence from a σ-conjugated poly (Silylene) polymer. *J. Phys. Chem. C* **118**, 22923 (2014).
52. A. Kadashchuk, A. Vakhnin, I. Blonsky, D. Beljonne, Z. Shuai, J.L. Brédas, V.I. Arkhipov, P. Heremans,

E.V. Emelianova, H. Bässler. Singlet-triplet splitting of geminate electron-hole pairs in conjugated polymers. *Phys. Rev. Lett.* **93** (6), 066803 (2004).
53. A. Kadashchuk, S. Schols, A. Vakhnin, J. Genoe, P. Heremans. Triplet dynamics and charge carrier trapping in triplet-emitter doped conjugated polymers. *Chem. Phys.* **358**, 147 (2009).
54. R. Karpicz, S. Puzinas, V. Gulbinas, A. Vakhnin, A. Kadashchuk, B.P. Rand. Exciton dynamics in an energy upconverting solid state system based on diphenylanthracene doped with platinum octaethylporphyrin. *Chem. Phys.* **429**, 57 (2014).
55. S. Schols, A. Kadashchuk, P. Heremans, A. Helfer, U. Scherf. Triplet excitation scavenging in films of conjugated polymers. *Chem. Phys. Chem.* **10**, 1071 (2009).
56. S. Schols, P. Heremans, A. Kadashchuk. Triplet excitation scavenging in solid-state organic materials. *United States Patent* Patent №: US 9,196,853 B2; issued on Nov. 24 (2015); *European Patent*, Patent №: EP 2377182 B1; issued on Oct. 31 (2018).
57. A. Stankevych, R. Saxena, J. Grüne, S. Lulei, A. Sperlich, S. Athanasopoulos, A. Vakhnin, P. Sahay, W. Brütting, V. Dyakonov, H. Bässler, A. Köhler, A. Kadashchuk. Charge-carrier photogeneration in single-component organic carbazole-based semiconductors via low excitation power triplet-triplet annihilation. *Phys. Rev. Appl.* **20**, 064029 (2023).
58. I.I. Fishchuk, A. Kadashchuk, L.S. Devi, P. Heremans, H. Bässler, Anna Köhler. Triplet energy transfer in conjugated polymers. II. A polaron theory description addressing the influence of disorder. *Phys. Rev. B* **78** (4), 045211 (2008).
59. A. Skryshevski, A.Yu. Vakhnin. The influence of polymer matrix parameters on intersystem crossing in dopant molecules of aromatic amines. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **427**, 207 (2005).
60. Yu.A. Skrishevsky, A.Yu. Vakhnin, V.A. Skrishevsky, I.V. Gavrilchenko, O.V. Tretyak. Effect of pressure on intersystem transitions in aromatic amine molecules. *Funct. Mater.* **13**, 125 (2006).
61. Ю.А. Скрышевский. Особенности процессов переноса энергии синглетными и триплетными экситонами в карбазолил содержащих полимерах. *Журн. Прикл. Спектр.* **79** (4), 576 (2012).
62. Yu.A. Skryshevski, A.Yu. Vakhnin. Comparisons of the efficiency of excitation energy transfer by singlet and triplet excitons in carbazolyl-containing polymers. *Ukr. J. Phys.* **63** (1), 25 (2018).
63. Yu.A. Skryshevski, A.Yu. Vakhnin. Peculiarities of the energy transfer of electronic excitation in carbazolyl-containing polymers. *Ukr. J. Phys.* **64** (5), 406 (2019).
64. G. Baryshnikov, B. Minaev, Hans Argen. Theory and calculation of the phosphorescence phenomenon. *Chem. Rev.* **117**, 6500 (2017).
65. Hongwei Wu, Long Gu, G.V. Baryshnikov, Hou Wang, B.F. Minaev, H. Argen, Yanli Zhao. Molecular phosphorescence in polymer matrix with reversible sensivity. *Appl. Mater. Interfaces* (ACS), **12** (18), 20765 (2020).

Одержано 18.12.25

V.I. Melnyk, G.V. Klishevich, M.D. Curmei

SPECTROSCOPY OF TRIPLET EXCITONS IN ORGANIC COMPOUNDS: CRYSTALLINE AND GLASSY BENZOPHENONE

A brief overview of the main results obtained on the spectral-luminescence properties of triplet excitons in crystalline and glassy benzophenone is given. The studies were mainly performed at the Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine. Brief information on the achievements in the physics of triplet excitons in organic semiconductors is also presented. The peculiarities of phosphorescence and the structure of the glassy benzophenone phase are discussed. The conditions for the existence of excitonic phosphorescence in molecular crystals are considered. The achievements of various authors in the molecular spectroscopy of triplet state have been analyzed. It is shown that among molecular crystals, benzophenone is one of the most convenient objects for studying phosphorescence and spectral properties of the triplet state of organic compounds.

K e y w o r d s: triplet excitons, phosphorescence, energy migration, molecular crystals, boson peak, disordered systems, benzophenone, organic semiconductors.