

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДНІПРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ОЛЕСЯ ГОНЧАРА**

Сетов Євген Анатолійович

УДК 538.91:538.958:535.34:535.37:543.42

**КОЛИВАЛЬНІ СПЕКТРИ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ
ФОТОРЕАКТИВНИХ СИСТЕМ У ТВЕРДОМУ ФАЗОВОМУ СТАНІ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Дніпро – 2020

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Дніпровському національному університеті імені Олеся Гончара
Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Моїсеєнко Василь Миколайович
Дніпровський національний університет
імені Олеся Гончара, професор кафедри
прикладної радіофізики, електроніки та наноматеріалів

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Стефанович Леонід Ілліч
Інститут фізики гірничих процесів НАН України,
заступник директора з наукової роботи

кандидат фізико-математичних наук, доцент
Філоненко Наталія Юріївна
Державний заклад «Дніпропетровська медична
академія Міністерства охорони здоров'я України»,
завідувач кафедри медико-біологічної фізики і
інформатики

Захист відбудеться «02» жовтня 2020 р. о 16 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої
вченої ради Д 08.051.02 в Дніпровському національному університеті імені Олеся
Гончара за адресою: 49010, м. Дніпро, вул. Наукова, 9, корпус 12, ауд. 512.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Дніпровського національного
університету імені Олеся Гончара за адресою: 49010, м. Дніпро, вул. Казакова, 8

Автореферат розісланий «22» лютого 2020 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 08.051.02
кандидат фізико-математичних наук

Галдіна О.М.

Загальна характеристика роботи

Актуальність теми. Для фізики твердого тіла та прикладного матеріалознавства важливе значення набувають органічні речовини. Матеріали на основі органічних сполук знаходять все більш широке застосування у твердотільній оптоелектроніці, у тому числі і завдяки своїм люмінесцентним властивостям. Серед органічних речовин особливе місце займають молекулярні системи, які виявляють реакцію фотоперенесення протона. Сполуки з внутрішньомолекулярним фотоперенесенням протона активно досліджуються на протязі останніх десятиріч. Насамперед, це зумовлено як тим, що перенесення протона є одна з фундаментальних реакцій в елементарних хімічних та біологічних процесах, так і можливістю практичного застосування подібних речовин. Речовини з внутрішньомолекулярним фотоперенесенням протона були досліджені як перспективні матеріали для флуоресцентних сенсорів, активних середовищ лазерів з перестроюванням частоти, оптичної пам'яті, органічних світлодіодів, нелінійно-оптичних пристроїв. Фотореактивні речовини з перенесенням протона утворюють молекулярні кристали, взаємодія в яких обумовлена найчастіше Ван-дер-Ваальсовими силами. У деяких кристалах подібних сполук також утворюються міжмолекулярні водневі зв'язки. У твердому фазовому стані енергія міжмолекулярної взаємодії набагато менша ніж енергія внутрішньомолекулярних хімічних зв'язків, що обумовлює низьку температуру плавлення, а також подібність енергетичних спектрів кристала та ізольованої молекули. Незважаючи на слабкість міжмолекулярної взаємодії, для деяких кристалічних речовин з фотоперенесенням протона було встановлено низку особливостей енергетичних станів, які призводять до давидівського розщеплення, збільшення квантового виходу люмінесценції, фотохромізму, залежності спектру люмінесценції від поліморфної модифікації.

Серед речовин із внутрішньомолекулярним фотоперенесенням протона є сполуки, в яких акцептором протона є бензоксазольний фрагмент: 2-(2'-гідроксифеніл)бензоксазол (НВО), 2,5-ді-(2-бензоксазоліл)фенол (DBP) та 2,5-біс(2-бензоксазоліл)гідрохінон (ВВНҚ). Ці молекули характеризуються наявністю спільних мотивів структури, проте значно відрізняються динамікою реакції перенесення протона. Фотофізичні властивості бензоксазолів із внутрішньомолекулярним перенесенням протона були досліджені в розчинах, у низькотемпературних матрицях інертних газів та надзвукових струменях, але їхні електронні та коливальні спектри у твердому фазовому стані детально не вивчались. Саме дослідженню цього актуального питання фізики твердого тіла й присвячено дисертаційну роботу.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася на кафедрі фізики твердого тіла та оптоелектроніки Дніпропетровського національного університету ім. Олеся Гончара згідно з науковим напрямом кафедри в рамках держбюджетних тем «Дослідження спектру електронно-коливальних станів молекулярних систем з переносом протону» (№ держреєстрації 0101U009074), «Активні діелектрики і широкозонні напівпровідники для твердотільної іоніки, акустооптики, п'єзотехніки та сенсорики» (№ держреєстрації 0117U00120) та ініціативної теми «Синтез та дослідження кристалів активних діелектриків і фотонних кристалів» (№ держреєстрації

0119U100962). Здобувач брав участь у проведенні зазначених НДР як виконавець наукових досліджень.

Мета і завдання дослідження. Метою дослідження є виявлення закономірностей впливу міжмолекулярної взаємодії та розупорядкованості кристалічної структури на електронні та коливальні енергетичні стани бензоксазолів із внутрішньомолекулярним фотоперенесенням протона.

Для досягнення мети вирішувалися наступні задачі:

- дослідити методами оптичної спектроскопії коливальні стани кристалічних бензоксазолів;
- теоретично розрахувати структуру, електронні та коливальні спектри молекул і кристалів досліджуваних речовин;
- дослідити спектри люмінесценції бензоксазолів у твердому фазовому стані та в розбавлених розчинах.
- порівняти та проаналізувати результати теоретичного моделювання та експериментальних досліджень.

Об'єкт дослідження – енергетичний спектр фотореактивних молекулярних кристалів з перенесенням протона.

Предмет дослідження – коливальні енергетичні стани та спектрально-люмінесцентні властивості бензоксазолів із внутрішньомолекулярним фотоперенесенням протона в кристалічному стані.

Методи дослідження. Флуоресцентна спектроскопія, лазерна спектроскопія комбінаційного розсіяння світла, інфрачервона спектроскопія. Теоретичні розрахунки були виконані за допомогою методів теорії функціоналу електронної густини та методом атом-атомних потенціалів молекулярної динаміки. Для розрахунків використовувалися програмні пакети Gaussian 03, GAMESS, ORCA, DFTB+, DMAREL.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Показано, що міжмолекулярна взаємодія в кристалах НВО та ВВНҚ обумовлює виникнення решіткових коливань із частотами в діапазоні до 150 см^{-1} . Серед цих решіткових мод присутні коливання, під час яких змінюються як зовнішні координати, що визначають положення молекул, так і внутрішні валентні та двогранні кути в структурних одиницях. Низькочастотні коливання, які в ізольованих молекулах змінюють відстань між атомами кисню та водню, у кристалах змішані з позаплощинними внутрішніми та лібраційними зовнішніми коливаннями. Ці атоми є донором та акцептором протона, і тому такі низькочастотні коливання визначають динаміку його фотоперенесення.

2. Встановлено, що внутрішні коливання кристалів відповідають молекулярним коливанням енольних структур із внутрішньомолекулярними водневими зв'язками між атомами кисню та нітрогену для всіх досліджених бензоксазолів. У коливальному спектрі ДВР присутні стани, які відповідають коливанням структур з іншою орієнтацією бензоксазольного фрагмента, що не утворює водневого зв'язку. Теоретично показано, що молекулярні нормальні моди з близькими частотами піддаються змішуванню в кристалі.

3. Теоретично показано, що в кристалах НВО та ВВНҚ переорієнтація фрагментів молекул призводить до більшого зростання енергії решітки ніж

переорієнтація цілих молекул із внутрішньомолекулярним водневим зв'язком ОН...N. Така переорієнтація фрагментів молекул призводить до утворення структур із внутрішньомолекулярним водневим зв'язком ОН...O.

4. Встановлено, що люмінесценція кристалічних DBP та BBHQ обумовлена переходами між станами, які відповідають як енольній, так і кето-структурам молекул. Люмінесценція НВО в кристалічному стані обумовлена лише переходами між станами, які утворюються при формуванні кето-структури молекули. Теоретично показано, що обмеження внутрішнього обертання в кето-структурах молекул бензоксазолів перешкоджає безвипромінювальним переходам з першого збудженого стану до основного.

Практичне значення отриманих результатів.

На основі проведених досліджень продемонстровано можливість використання бензоксазолів із внутрішньомолекулярним фотоперенесенням протона для створення люмінесцентних матеріалів з великим стоксовим зсувом, високим квантовим виходом та коефіцієнтом поглинання для компактних твердотільних елементів оптоелектроніки. Отримані в роботі характеристики фотореактивних сполук можуть бути використані для створення матеріалів з визначеним спектральним складом випромінювання для світловипромінювальних діодів та твердотільних активних середовищ лазерів.

Особистий внесок здобувача.

Мету та завдання дослідження визначено разом з науковим керівником. Зразки речовин НВО та BBHQ були люб'язно надані професором А. Мордзінським та професором Г. Грабовською (Інститут фізичної хімії Польської Академії наук, Варшава, Польща), DBP – професором Дж. Кауфманом (Університет наук, Філадельфія, США). Вимірювання спектрів поглинання в інфрачервоному, видимому та ультрафіолетовому діапазонах, а також люмінесценції були проведені в Інституті фізичної хімії Польської Академії наук (Варшава, Польща). Експериментальні дослідження інфрачервоних спектрів поглинання були виконані спільно з О. Вдовіним. Експериментальні дослідження спектрів комбінаційного розсіяння світла, поглинання та люмінесценції виконані здобувачем особисто. Теоретичні розрахунки електронних та коливальних станів досліджуваних речовин були виконані автором особисто. Планування досліджень та обговорення результатів проводилися з керівником та співавторами публікацій. Написання статей виконано здобувачем особисто.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові результати роботи були оприлюднені на XVII, XVIII, XX, XXI Міжнародних школах-семінарах «Спектроскопія молекул і кристалів» (с. Берегове, Крим, 2005, 2007, 2011, 2013 р.); XXIII Міжнародній школі-семінарі «Спектроскопія молекул і кристалів» (Київ, 2017 р.); IV Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (Луцьк, 2016 р.); II та III Всеукраїнських науково-практичних конференціях «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» MEICS-2017 та MEICS-2018 (Дніпро, 2017, 2018 р.).

Публікації. Результати дисертації відображені в 17 публікаціях: 7 статей у наукових фахових журналах України, 3 з них – у виданні, яке включене до

міжнародних наукометричних баз; 10 тез доповідей на конференціях. Результати дисертації додатково відображені в 2 статтях у наукових виданнях інших держав.

Структура і зміст роботи. Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатку. Вона містить 175 сторінок, з них 108 сторінок основного тексту, 54 рисунки та 30 таблиць (9 рис. і 17 табл. на окремих аркушах), список використаних джерел з 99 найменувань на 11 сторінках та додаток на 4 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми досліджень, сформульовано мету і визначено завдання дослідження, перелічені методи, застосовані для вирішення завдань роботи, наведено наукову новизну отриманих результатів, їх практичне значення, особистий внесок здобувача, дані про апробацію результатів та публікації, а також коротко описано структуру дисертації.

Перший розділ «Структура, спектри електронних та коливальних станів, перспективи використання бензоксазолів із внутрішньомолекулярним фотоперенесенням протона» містить аналіз сучасних уявлень, експериментальних даних та теоретичних моделей стосовно властивостей бензоксазолів із внутрішньомолекулярним фотоперенесенням протона та процесів, що супроводжують таке перетворення структури. Проаналізовано відомості про електронний спектр молекул, які знаходяться в різному оточенні, отримані за допомогою спектроскопії та теоретичних розрахунків. Розглянуто експериментальні підтвердження наявності внутрішньомолекулярного перенесення протона в збудженому стані, яке призводить до формування кето-структури. Зазначено, що спектри люмінесценції бензоксазолів виявляють залежність від оточуючого середовища. Вказано на відмінність динаміки перенесення протону для різних бензоксазолів та роль низькочастотних коливань у процесі фотоперенесення. Розглянуто наявні дані про структуру бензоксазолів у кристалічному стані, насамперед, отримані з дифракції рентгенівських променів, а також про їх властивості. Стисло оглянуто роботи, які описують перспективи прикладного застосування речовин із внутрішньомолекулярним фотоперенесенням протона.

Другий розділ «Методика експерименту та теоретичних розрахунків» присвячено опису матеріалів, методик експериментального дослідження та теоретичних методів моделювання структури та спектрів. Кристалічні порошки були отримані шляхом випаровування розчину в CCl_4 при кімнатній температурі. Для спектроскопічних досліджень розчинів також був використаний CCl_4 в якості розчинника, концентрація складала $\sim 10^{-5}$ моль/л. Спектри люмінесценції були виміряні з використанням спектрофлуориметра конструкції доцента Я. Ясного (Інститут фізичної хімії Польської Академії наук, Варшава, Польща). Неполяризовані спектри комбінаційного розсіяння (КР) світла вимірювалися за допомогою подвійного монохроматора ДФС-12 у геометрії на відбиття при збудженні випромінюванням другої гармоніки YAG:Nd^{3+} лазера ЛТІ-701, який працює в режимі модуляції добротності. Спектри поглинання в інфрачервоному (ІЧ) діапазоні були виміряні за допомогою фур'є-спектрометра Nicolet SX 170,

поглинання у видимому та ультрафіолетовому діапазонах – на спектрофотометрі Shimadzu UV-3100. Спектри поглинання порошків були виміряні в таблетках KBr.

Для розрахунків структури, спектрів електронних та коливальних станів, деяких властивостей ізольованих молекул були використані методи теорії функціоналу густини (DFT) та нестационарної теорії функціоналу густини (TDDFT), імплементовані в програмних пакетах GAUSSIAN03, GAMESS та ORCA. Для розрахунків структури та коливань кристалічної решітки був використаний програмний пакет DFTB+, який імплементує метод функціоналу густини в наближенні сильного зв'язку (DFTB). Слабка взаємодія Ван-дер-Ваальса була врахована включенням потенціалу Леннард-Джонса для парної взаємодії атомів. Інтенсивність смуг коливальних спектрів кристалів була розрахована за допомогою моделі орієнтованого газу. Розрахунки частот та форм зовнішніх коливань молекулярних кристалів було також виконано в рамках моделі жорстких молекул методами молекулярної механіки, реалізованими в програмному пакеті DMAREL з використанням парної атом-атомної взаємодії у вигляді потенціалу Бакінгема.

Третій розділ «Коливальні спектри фотореактивних бензоксазолів у твердому фазовому стані» представляє результати теоретичних розрахунків та спектроскопічних досліджень структури та коливань сполук HBO, VBHQ та DBP.

Розрахунки структури ізольованої молекули HBO показують, що в основному електронному стані структура з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком є плоскою та має дві можливі орієнтації бензоксазольного (ph) та фенольного (phO) фрагментів (рис. 1). Структура II з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком OH...O має більшу енергію ніж структура I зі зв'язком OH...N на величину 0,19 eV (значення, отримане за допомогою методу DFTB складає 0,13 eV). Бар'єр між двома структурами складає 0,59 eV, що є недостатнім для їх окремого існування при кімнатній температурі. Розрахунки методом DFTB структури елементарної комірки для ідеальної кристалічної решітки демонструють, що геометричні параметри структурних одиниць у кристалі є близькими до параметрів ізольованих молекул. Енергія молекулярного кластера, який містить одну молекулу з елементарної комірки та найближчі сусідні, зростає на величину 0,02 eV у випадку переорієнтації цілої молекули з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком OH...N, та на 0,15 eV – у випадку переорієнтації фрагмента молекули з утворенням водневого зв'язку OH...O.



Рис. 1. Енольні структури молекули HBO з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком

Розрахунок нормальних мод ізольованої молекули HBO демонструє, що для структур I та II має місце відмінність як частот, так і форм деяких коливань. Проаналізовано також залежність результатів розрахунків від методів та наближень, застосованих при моделюванні. Показано, що молекула HBO в діапазоні частот 50–130 cm^{-1} має 3 нормальні коливання, одне з яких змінює відстань між атомами водневого зв'язку. Розраховані частоти зовнішніх решіткових коливань, отримані в рамках моделі жорстких молекул, знаходяться в діапазоні 20–120 cm^{-1} , при цьому

коливання з найбільшою частотою являють собою лібраційні рухи навколо довгої осі молекули.

Розрахунки коливань кристалічної решітки з урахуванням гнучкості молекул були проведені методом DFTB. Показано, що частка трансляційних та лібраційних складових для коливань з частотами вище 150 см^{-1} не перевищує 0,05, тому ці коливання можна розглядати як повністю внутрішні. Для коливань із частотами нижче 150 см^{-1} було встановлено, що до ряду мод помітний внесок дають зміни як зовнішніх, так і внутрішніх координат. Енергетична діаграма, розрахована для коливальних рівнів кристала в центрі зони Бріллюена та молекули для області частот до 350 см^{-1} показана на рис. 2. Сім решіткових коливань з частотами в діапазоні $109\text{--}141\text{ см}^{-1}$ включають до себе внутрішнє коливання, подібне до молекулярного площинного деформаційного коливання з розрахованою частотою 112 см^{-1} . Три з цих коливань є переважно внутрішніми ($116\text{ (A}_1)$, $121\text{ (A}_1)$ і $123\text{ (A}_2)$ см^{-1}), інші коливання також залучають лібраційний рух. При цьому коливання з частотами 116 та 121 см^{-1} демонструють і позаплощинні деформації, що відбувається внаслідок пониження симетрії молекули до C_1 . Таке молекулярне площинне деформаційне коливання модулює відстань між атомами O і N, де має місце фотоперенесення протона.

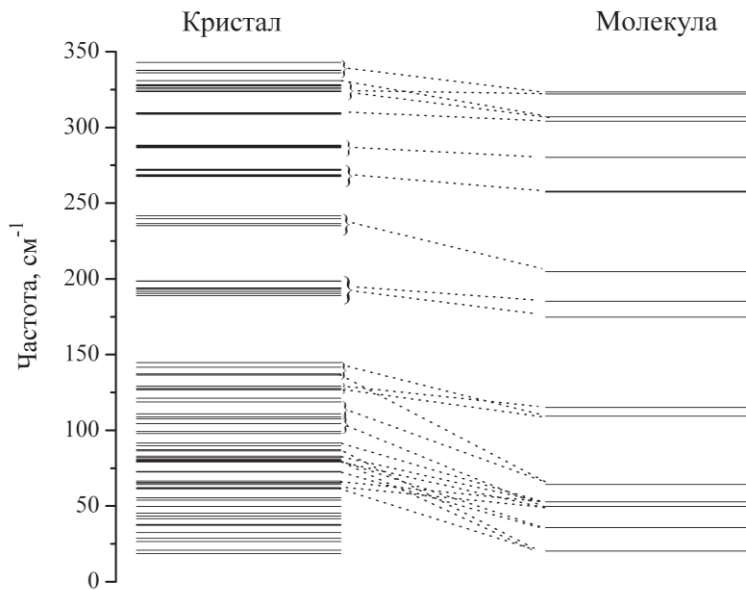


Рис. 2. Частоти коливань в області нижче 350 см^{-1} кристала та молекули НВО, розраховані з використанням методів DFTB. Штрихові лінії демонструють відповідність молекулярних та решіткових коливань

Внутрішні коливання кристалічної решітки зберігають подібність до молекулярних коливань. В області внутрішніх коливань більшість коливань можна розглядати як молекулярні коливання, які розщеплені на 4 давидівських компоненти, тобто розкладання на нормальні моди вільної молекули містить один домінуючий доданок. Для більшості коливань величина розщеплення не перевищує 4 см^{-1} . У кристалах молекулярні коливання зсунуті за частотою, піддаються розщепленню та для коливань із близькими частотами має місце змішування. Позаплощинні молекулярні коливання демонструють більші значення зсуву ніж площинні. Оскільки для більшості коливань розщеплення не перевищує ширину смуг, величина інфрачервоних (ІЧ) смуг поглинання в рамках моделі орієнтованого газу для кристалічного порошку є сумою їх компонент і мало відрізняється від

величини ІЧ смуг вільної молекули. Різниця спектрів обумовлена зсувом частоти і змішуванням молекулярних мод, яке призводить до перерозподілу величини ІЧ смуг.

Положення смуг комбінаційного розсіяння, розраховані на основі моделі орієнтованого газу демонструють відповідність до неполяризованого спектру, виміряного для монокристала НВО (рис. 3). Дослідження зміни спектру комбінаційного розсіяння в області частот 15–250 см^{-1} при підвищенні температури виявляє, що смуги з максимумами на частотах 102 і 115 см^{-1} та 140 см^{-1} , які згідно з розрахунками мають значний внесок лібраційного руху навколо головної осі з найменшим моментом інерції, також спостерігаються і при високій температурі. Таким чином, повна орієнтаційна розупорядкованість не досягається навіть при 393 К.

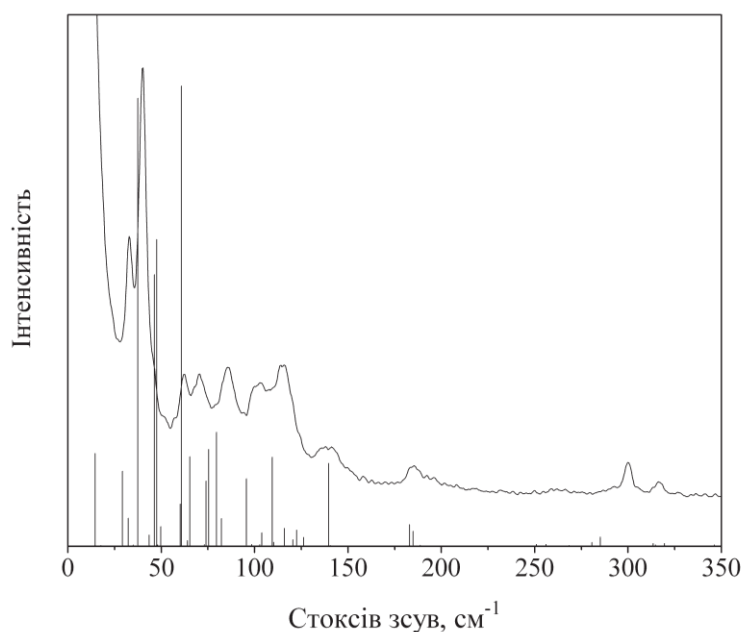


Рис. 3. Неполяризований спектр комбінаційного розсіяння монокристала НВО та розраховані частоти і відносні інтенсивності згідно з моделлю орієнтованого газу (вертикальні лінії)

В експериментальному ІЧ спектрі поглинання порошоків досліджуваних бензоксазолів можна виділити дві області: 400–1700 см^{-1} , де розташовані інтенсивні вузькі смуги, та 1700–4000 см^{-1} , де знаходяться слабкі смуги та широка структурована смуга, що лежить у діапазоні 2700–3600 см^{-1} . Широка смуга в області частот валентного коливання зв'язку О-Н є характерною для ІЧ спектрів систем з водневим зв'язком і вказує на наявність водневого зв'язку за участі групи ОН і у твердому фазовому стані. Детальне порівняння модельованого методом DFT спектру ІЧ поглинання молекулярних структур I та II сполуки НВО з експериментальним в області 400–1700 см^{-1} (рис. 4) показує, що модельований спектр структури I добре узгоджується з вимірним, з відмінностями для близько розташованих смуг, як це і передбачають наближені розрахунки методом DFTВ коливань решітки та модель орієнтованого газу. У той же час смугам поглинання, розрахованим для структури II, які помітно відрізняються за частотою від смуг поглинання структури I, в експериментальному спектрі відповідають тільки дуже слабкі смуги з частотами 912, 953, 1218 і 1560 см^{-1} та відсутня смуга поблизу 1016 см^{-1} .

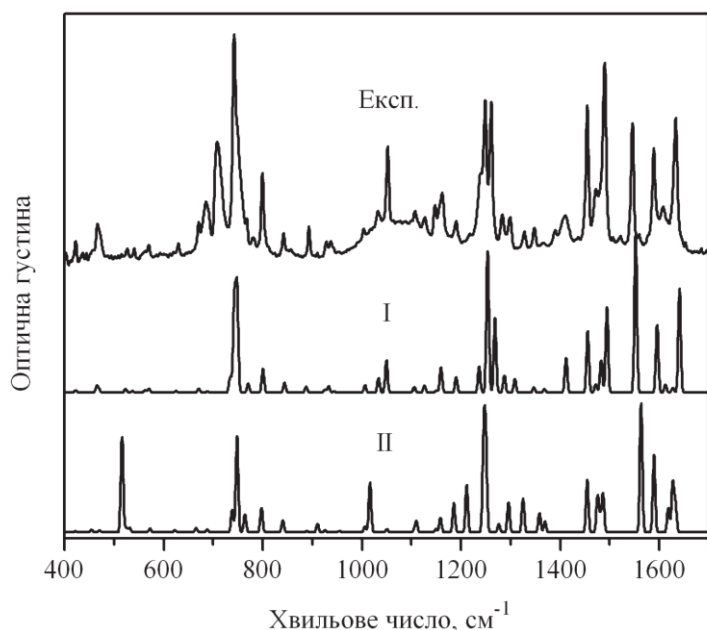


Рис. 4. Інфрачервоний спектр поглинання кристалічного порошку НВО в діапазоні 400–1700 cm^{-1} та спектри, модельовані на основі DFT (B3LYP/6-31++G(d,p)) розрахунків нормальних мод коливань для структур I та II ізольованої молекули

Розрахунки структури ізольованої молекули ВВНҚ показують, що в основному електронному стані структура з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком є плоскою та має три можливі орієнтації бензоксазольного (ph) та гідрокінонного (hq) фрагментів (рис. 5). Найменшу енергію має структура I із двома внутрішньомолекулярними водневими зв'язками OH...N. Структура II з водневими зв'язками OH...O та OH...N має більшу енергію на 0,25 еВ (DFTB значення – 0,13 еВ), структура III з двома зв'язками OH...O – на 0,49 еВ (DFTB значення – 0,26 еВ). Бар'єр для обертання одного бензоксазольного фрагмента складає 0,58 еВ і є недостатнім для окремого існування структур I–III. Розрахунок структури ідеальної кристалічної решітки показує, що геометричні параметри структурних одиниць у кристалі є близькими до параметрів ізольованих молекул. Енергія молекулярного кластера, який містить одну молекулу з елементарної комірки та найближчі сусідні, зростає на величину 0,55 еВ у випадку переорієнтації цілої молекули з внутрішньомолекулярними водневими зв'язками OH...N, та на 0,75 еВ – у випадку переорієнтації фрагментів молекули з утворенням структури III.

Обертання бензоксазольного фрагмента понижує молекулярну симетрію ВВНҚ з C_{2h} до C_s , що передбачає істотні зміни форм коливань для структури II. Розрахунки демонструють, що є відмінність також і частот коливань. Структура III має таку ж саму симетрію C_{2h} , як і структура I, тим не менш, для неї теж існують відмінності в коливальному спектрі.

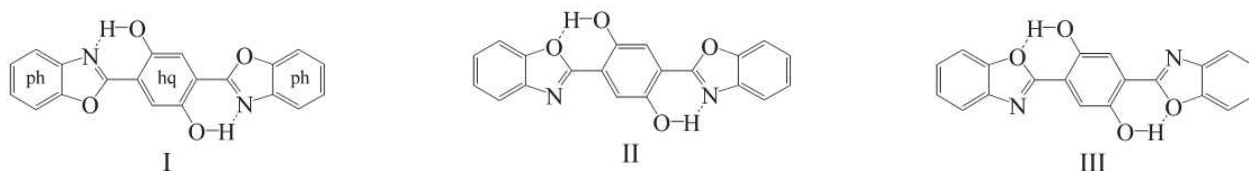


Рис. 5. Енольні структури молекули ВВНҚ з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком

Розрахунки нормальних коливань решітки ідеального кристала виявляють, що в ВВНҚ також виникають зовнішні та змішані коливання з частотами нижче

150 см^{-1} , а вище 150 см^{-1} коливання є внутрішніми. Внутрішні коливання зберігають подібність до нормальних мод ізольованої молекули, але кількість змішаних коливань більша ніж у випадку НВО. Це обумовлено наявністю нормальних мод із частотами, що відрізняються на декілька см^{-1} , але належать різним незвідним зображенням. У кристалі симетрія молекули понижується до C_1 і має місце таке змішування. Тим не менш, у рамках моделі орієнтованого газу ІЧ спектр поглинання є подібним до спектру ізольованої молекули, що обумовлено наявністю центру симетрії структури молекули. При змішуванні молекулярна мода, що має парну симетрію, не дає внеску до величини смуги змішаного коливання.

Порівняння модельованого методом DFT ІЧ спектру поглинання молекулярних структур I–III з експериментальним в області $400\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ показує, що модельований спектр структури I добре узгоджується з вимірним. Для структури II в експерименті спостерігаються дуже слабкі або не спостерігаються смуги, які передбачаються розрахунками, з частотами 989, 1306, 1317, 1394, 1546 та 1582 см^{-1} . Для структури III немає відповідності в експериментальному спектрі для розрахованих смуг із частотами 903, 912, 1269 та 1295 см^{-1} .

Розрахунки структури ізольованої молекули DBP показують, що в основному електронному стані структура з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком є плоскою та має 4 можливі орієнтації бензоксазольних (ph1 та ph2) та фенольного (phO) фрагментів (рис 6). Найменшу енергію має структура I; структура II, яка відрізняється іншою орієнтацією бензоксазольного фрагмента ph2, що не утворює водневого зв'язку, має енергію лише на 0,01 еВ більшу за енергію структури I. Енергія структури III з водневим зв'язком OH...O більша на 0,25 еВ за енергію структури I. Величина енергії перехідних станів для обертання бензоксазольних фрагментів становить 0,60 еВ для обертання фрагмента ph1 та 0,31 еВ для обертання фрагмента ph2. Розрахунки передбачають відмінності частот деяких коливань структур I–IV.

Порівняння розрахованих спектрів з експериментальним показує, що розраховані частоти та інтенсивності інфрачервоних смуг молекулярного спектру структури I добре узгоджуються з тими, що спостерігаються у вимірному спектрі кристалічного зразка в області $400\text{--}1700\text{ см}^{-1}$. Смуги, що відповідають п'яти молекулярним коливанням структури II спостерігаються в спектрі (рис. 7). Відношення величини смуг із частотами 958 см^{-1} (віднесена до коливань структури I) та 948 см^{-1} (віднесена до коливань структури II) узгоджується з розрахованими величинами з урахуванням розподілу числа структур за енергією. Модельований ІЧ спектр молекули зі структурою III містить смуги з частотами 511, 911, 1020, 1126 та 1212 см^{-1} , які не спостерігаються в експериментальному спектрі, у той же час інші смуги мають частоти, достатньо близькі до частот коливань структур I та II. Теж саме має місце і у випадку структури IV, де модельовані смуги з частотами 508, 912, 1022 та 1214 см^{-1} не мають відповідності в експериментальному спектрі.

Четвертий розділ «Люмінесценція бензоксазолів із внутрішньомолекулярним фотоперенесенням протона» описує результати дослідження енергетичних станів, які беруть участь у випромінювальних переходах у кристалічних бензоксазолах.

У спектрі кристалічного НВО спостерігається одна асиметрична смуга з максимумом на 2,46 еВ (рис. 8). Спектр люмінесценції НВО, розчиненого в CCl_4 ,

при кімнатній температурі демонструє інтенсивну смугу з максимумом на 2,46 еВ і слабку смугу з максимумом на 3,47 еВ. Положення і форма смуги люмінесценції кристалічного зразка є дуже близькими до тих, що спостерігаються для інтенсивної смуги люмінесценції розчину і віднесена до переходу в кето-структурі III (рис. 9). Асиметрія смуги люмінесценції обумовлена тим, що вона складається з компонент, пов'язаних з переходами до різних коливальних рівнів основного електронного стану.

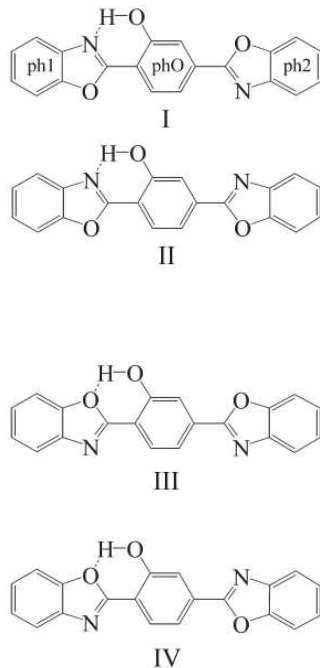


Рис. 6. Енольні структури молекули DBP з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком

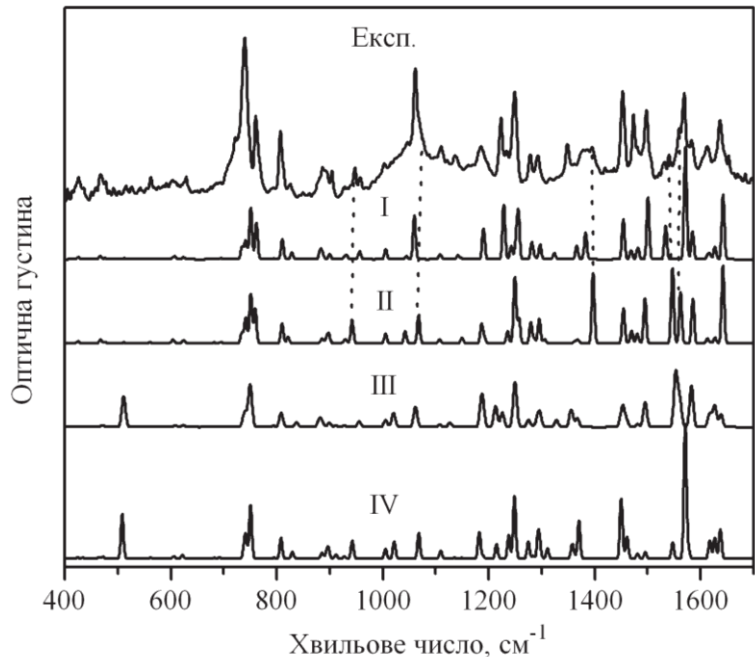


Рис 7. Інфрачервоний спектр поглинання кристалічного порошку DBP в діапазоні 400–1700 cm^{-1} та спектри, модельовані на основі DFT розрахунків нормальних мод коливань для різних структур I–IV ізольованої молекули. Штрихові лінії показують смуги, віднесені до коливань структури II

Теоретичні розрахунки електронної структури молекули виявляють її деякі особливості, що дозволяють пояснити зміну спектру люмінесценції при кристалізації. В основному електронному стані S_0 найменшу енергію має структура I з водневим зв'язком $\text{OH}\dots\text{N}$ (див. рис. 9), у той же час кето-структура III є нестійкою, тобто існує тільки один мінімум потенціальної енергії по відношенню до зміни відстані між атомами O та H. У першому синглетному збудженому стані S_1 були знайдені два мінімуми, один з яких відповідає структурі I, інший – структурі III. Бар'єр між мінімумами, оцінений як величина енергії сідлової точки, складає 0,03 еВ, а структура I має більшу енергію ніж плоска структура III на величину 0,19 еВ. Врахування нульової коливальної енергії практично не змінює різницю енергії (0,18 еВ) але усуває бар'єр, тобто величина енергії в сідловій точці є меншою, ніж енергія структури I на величину 0,07 еВ. Структура II в основному стані має енергію більшу на 0,26 еВ ніж структура I, у збудженому стані різниця

збільшується до 0,39 еВ. Енергетичний бар'єр між мінімумами, які відповідають структурам I та II, в основному стані є недостатнім для окремого існування структур I та II, а в збудженому стані є достатньо великим, щоб перешкоджати встановленню рівноважного розподілу. Внутрішнє обертання в кето-структурі III призводить до скрученої структури IV з майже перпендикулярними бензоксазольним та депротонуваним фенольним фрагментами (див. рис. 9).

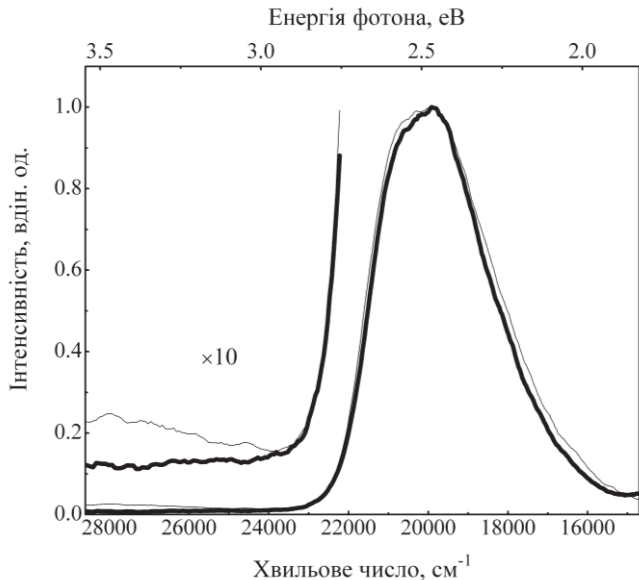


Рис. 8. Спектри люмінесценції НВО у твердому стані (чорна лінія) та в розчині (сіра лінія). Спектри нормовані на величину інтенсивності у відповідних максимумах

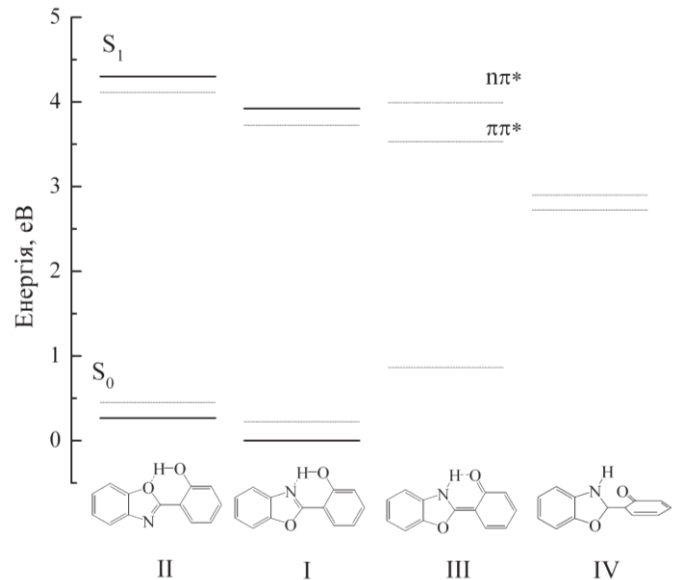


Рис. 9. Розрахована енергія електронних станів деяких структур ізольованої молекули НВО. Чорні та сірі лінії представляють енергетичні рівні структур, оптимізованих в основному та першому збудженому синглетному станах

Мала величина енергетичної щілини між станами вказує на перетин поверхонь потенціальної енергії станів S_1 і S_0 у безпосередній близькості від мінімуму енергії стану S_1 , що є ефективним каналом безвипромінювальних переходів до основного стану. Збільшення квантового виходу люмінесценції, що викликана переходами в кето-структурі III, за рахунок пригнічення внутрішнього обертання та можливість ефективного перенесення збудження між молекулами обумовлює гасіння смуги з нормальним стоковим зсувом у кристалі та наявність лише однієї смуги люмінесценції.

Спектр люмінесценції кристалічного ВВНҚ містить інтенсивну смугу з максимумом на 2,01 еВ та широку слабкоструктуровану смугу в діапазоні нижче 2,72 еВ, яка перекривається з інтенсивною смугою (рис. 10). Спектр люмінесценції ВВНҚ, розчиненого в CCl_4 складається з інтенсивної смуги з максимумом на 2,04 еВ та слабкої структурованої смуги в області від 2,36 до 2,97 еВ, де можна розрізнити широкі компоненти з максимумами поблизу 2,41, 2,66 та 2,78 еВ. Вимірювання спектрів поглинання демонструє, що слабка смуга люмінесценції кристалічного зразка досягає краю інтенсивного поглинання. Розрахунки за допомогою методу TDDFT показують, що смуга поглинання розчину в діапазоні 2,8–3,5 еВ обумовлена

переходом з основного стану до першого збудженого стану S_0-S_1 , а смуга в діапазоні 3,5–4,5 eV – переходом з основного до другого збудженого стану S_0-S_2 (див. рис. 10). Компоненти цих смуг обумовлені переходами до різних коливальних рівнів збуджених станів. Перша смуга поглинання S_0-S_1 кристалічного BBHQ демонструє вібронну структуру, подібну до тієї, що спостерігається для молекул у розчині. Величина стокова зсуву, оцінена як різниця між положеннями максимумів перших вібронних компонент поглинання та інтенсивної флуоресценції, що пов'язана з кето-структурою молекули зменшується з 0,95 eV у розчині до 0,89 eV у твердому стані.

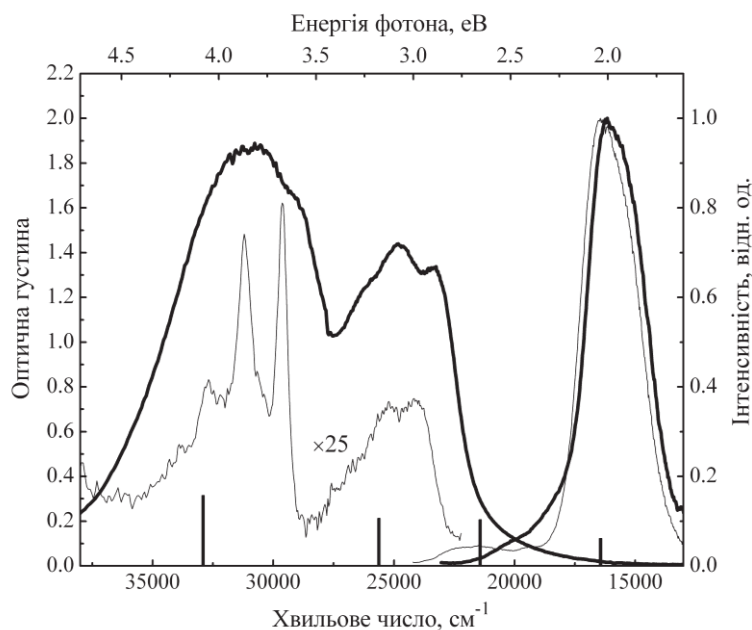


Рис. 10. Спектри поглинання та люмінесценції BBHQ у твердому стані (чорна лінія) та розчину (сіра лінія). Спектри люмінесценції нормовані на величину інтенсивності у максимумі. Вертикальні стовпчики показують переходи, обчислені за допомогою TDDFT B3LYP методу, висота пропорційна силі осцилятора

Теоретичні розрахунки електронної структури молекули виявляють, що в збудженому стані існують два мінімуми з близькими енергіями, які відповідають енольній та кето-структурі молекули. Значна величина стокова зсуву інтенсивної смуги викликана співвідношенням значень енергії енольної та кето-структур в основному стані S_0 , а не великою різницею енергій у збудженому стані S_1 . Внутрішнє обертання в кето-структурі молекули призводить до перетину поверхонь потенціальної енергії для станів S_1 та S_0 , але існує бар'єр для такого обертання.

Структури II та III молекули, що мають внутрішньомолекулярні водневі зв'язки OH...O (див. рис. 5), у збудженому стані мають енергію більшу ніж структура I на 0,36 eV та 0,74 eV, і тому у твердому тілі ймовірність заселення станів, пов'язаних з локалізацією електронного збудження на таких структурах є малою. Розрахунки передбачають, що смуги люмінесценції структур II та III будуть мати більшу частоту ніж смуга люмінесценції структури I.

Спектр люмінесценції кристалічного DBP складається із слабкої смуги, розташованої на 2,75 eV, яка перекривається з інтенсивною смугою з максимумом на 2,27 eV, що проявляє великий стоковий зсув та плече на 2,38 eV (рис. 11). Спектр люмінесценції розчину має дві складові: слабку смугу з чіткими вібронними компонентами з максимумами на 3,02, 3,20 та 3,38 eV і інтенсивну смугу з великим стоковим зсувом та слабо вираженими вібронними компонентами, які можна розрізнити на 2,46 і 2,36 eV. Спектр поглинання DBP в кристалічному стані демонструє зсув смуг поглинання в бік менших енергій на величину 0,14 eV.

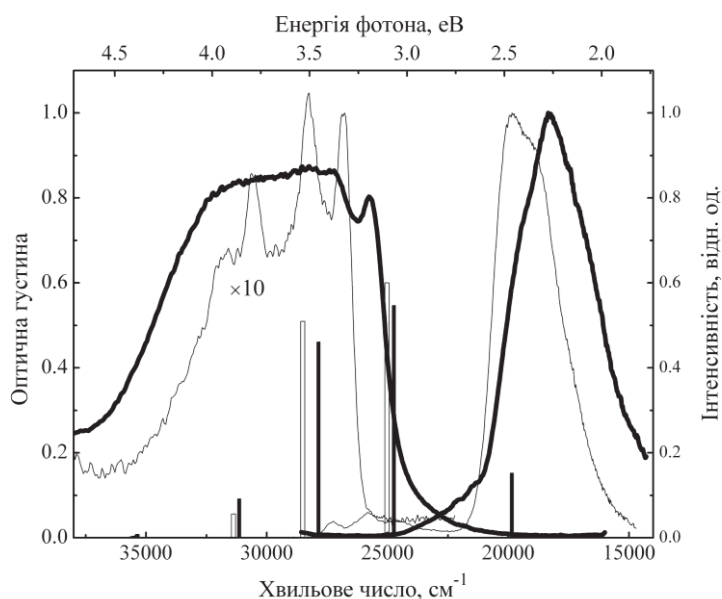


Рис. 11. Спектр поглинання та нормовані спектри люмінесценції DBP у твердому стані (чорна лінія) та в розчині (сіра лінія). Вертикальні стовпчики показують вертикальні переходи, обчислені за допомогою TDDFT B2PLYP методу зі зміщенням у бік менших значень енергії на 0,3 еВ; висота пропорційна силі осцилятора. Чорні стовпчики являють собою переходи для структури I і кето-структури, білі – для структури III

Розрахунки енергетичної структури ізольованої молекули з використанням функціоналу B3LYP показують, що в першому збудженому стані існує два мінімуми, які відповідають енольній та кето-структурам, але енергія енольної структури на 0,14 еВ менше ніж енергія кето-структури. Таке співвідношення передбачає більшу інтенсивність смуги люмінесценції з нормальним стоксовим зсувом, що не спостерігається в експерименті. Розрахунки, виконані з використанням методу конфігураційної взаємодії з включенням тільки однократно збуджених станів, дають результати, подібні до результатів, отриманих з використанням TDDFT B3LYP методу. Були проведені розрахунки енергії та переходів з використанням функціоналу B2PLYP, які враховують двократно збуджені конфігурації. У цьому випадку різниця енергії енольної та кето-структури в збудженому стані становить 0,06 еВ, так що великий стоксів зсув люмінесценції обумовлений різницею енергії близько 0,87 еВ в основному стані. Внутрішнє обертання бензоксазольного фрагмента кето-структури зменшує щілину між основним та першим збудженим станами, яка наближається до значення 0,28 еВ. Бар'єр для цього обертання в стані S_1 є невеликим (розраховане значення 0,08 еВ) і структура молекули може бути спотворена кристалічним полем у її збудженому стані.

Розрахунки, проведені для структур з різною орієнтацією бензоксазольних фрагментів I–IV (див. рис. 6), показують, що для структур з іншим положенням фрагмента ph_2 , який не утворює водневий зв'язок, енергія переходів відрізняється лише незначно ($\sim 0,01$ еВ). Структура III з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком $OH...O$ в збудженому стані має енергію, більшу на 0,3 еВ за енергію структури I, і тому ймовірність заселення станів, пов'язаних з локалізацією електронного збудження на такій структурі є малою. Енергія переходу S_1-S_0 структури III передбачається більшою на 0,02 еВ ніж енергія відповідного переходу структури I.

Слабка смуга люмінесценції розчину, що спостерігається в області 3,0–3,5 еВ, включає, принаймні частково, випромінювання від структури, яка відрізняється від структури I. Компонента люмінесценції з максимумом на 3,38 еВ, має енергію, вищу

за енергію першої смуги поглинання 3,33 eV, що суперечить наявності стоксового зсуву. Таке перекриття спектрів люмінесценції та поглинання буде призводити до гасіння цієї смуги через перенесення енергії до навколишніх молекул у кристалі. Це випромінювання може бути віднесено до переходів у структурі III, яка має внутрішньомолекулярний водневий зв'язок OH...O.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено актуальну задачу виявлення закономірностей впливу міжмолекулярної взаємодії та розупорядкованості кристалічної структури на електронні та коливальні стани фотореактивних сполук із внутрішньомолекулярним перенесенням протона. Основні результати проведеного дослідження полягають у наступному.

1. Розраховано структуру та енергію основного стану для ізольованих молекул, ідеальних кристалів та модельних кластерів, що відповідають розташуванню молекул у кристалах. Показано, що структури ізольованих молекул із внутрішньомолекулярним водневим зв'язком OH...O мають більшу енергію, ніж структури зі зв'язком OH...N. У кристалічній решітці структура молекулярних одиниць є близькою до структури ізольованих молекул, переорієнтація фрагментів молекул призводить до більшого зростання енергії решітки, ніж переорієнтація цілих молекул із внутрішньомолекулярним водневим зв'язком OH...N.

2. Коливальні спектри були розраховані для ізольованих молекул досліджуваних речовин та центру зони Бріллюена молекулярних кристалів. Показано, що міжмолекулярна взаємодія в кристалах НВО та ВВНҚ обумовлює виникнення решіткових коливань з частотами в діапазоні до 150 см^{-1} , серед яких є коливання, що змінюють як внутрішні валентні та двогранні кути в молекулярних структурних одиницях, так і положення молекул у решітці.

3. Встановлено, що низькочастотні коливання, які в ізольованих молекулах змінюють відстань між атомами кисню та нітрогену, що є донором та акцептором протона, у кристалах змішані з позаплощинними внутрішніми та лібраційними зовнішніми коливаннями.

4. Показано, що коливання кристалічної решітки з частотами вище 150 см^{-1} є внутрішніми та зберігають подібність до молекулярних коливань. У кристалах молекулярні коливання піддаються зсуву за частотою, розщепленню та для коливань із близькими частотами має місце змішування. Позаплощинні молекулярні коливання демонструють більші значення зсуву, ніж площинні.

5. Порівняння інфрачервоних спектрів поглинання з теоретично обчисленими спектрами різних структур ізольованих молекул виявляє, що внутрішні коливання кристалів відповідають молекулярним коливанням енольних структур із внутрішньомолекулярними водневими зв'язками OH...N для всіх досліджених бензоксазолів. У коливальному спектрі DBP присутні стани, що відповідають коливанням структур з іншою орієнтацією бензоксазольного фрагмента, який не утворює водневого зв'язку.

6. На підставі аналізу температурної залежності спектру комбінаційного розсіяння світла малих частот встановлено, що кристалічна упаковка перешкоджає переорієнтації молекул та їх фрагментів.

7. Розраховано структуру та енергію ізольованих молекул досліджуваних бензоксазолів у першому збудженому електронному стані. Показано, що кето-структура НВО має суттєво, у порівнянні з тепловою енергією, нижчу енергію ніж енольна, у той же час як у молекулах ВВНҚ та DBP енергії енольних та кето-структур є достатньо близькими. Внутрішнє обертання в кето-структурах у збудженому стані супроводжується зменшенням енергії та зближенням основного та збудженого станів, тим самим викликаючи безвипромінювальний перехід до основного стану.

8. Спектри люмінесценції бензоксазолів було виміряно для розчинів у неполярному розчиннику та кристалічних зразків. У твердому фазовому стані люмінесценція НВО обумовлена переходами між станами, що відповідають кето-структурі молекули, а ВВНҚ та DBP – переходами між станами, що відповідають як енольній, так і кето-структурі молекул.

9. Встановлено, що вплив кристалічного поля на спектри люмінесценції виявляється в червоному зсуві смуги флуоресценції, яка відповідає енольній структурі молекул, а також у відносному збільшенню її інтенсивності порівняно до смуги люмінесценції, яка відповідає кето-структурі. Взаємодія між молекулами призводить до гасіння люмінесценції, пов'язаної з переходами в структурах, що не виявляють фотоперенесення протона.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті в наукових фахових виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз

1. Syetov Y. Luminescence spectrum of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole in the solid state / Y. Syetov // Ukrainian Journal of Physical Optics. – 2013. – Vol. 14. – № 1. – P. 1–5.
2. Syetov Y. Low-frequency Raman spectrum of crystalline 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole and density-functional based tight-binding phonon calculations / Y. Syetov // Ukrainian Journal of Physical Optics. – 2017. – Vol. 18. – № 2. – P. 67–76.
3. Syetov Y. Optical absorption and luminescence spectra of 2,5-di-(2-benzoxazolyl)phenol in the solid state / Y. Syetov // Ukrainian Journal of Physical Optics. – 2017. – Vol. 18. – № 3. – P. 139–142.

Статті в наукових фахових виданнях України

4. Комбинационное рассеяние света на решеточных модах кристаллов 2-(2'-гидроксифенил)бензоксазола / Е. А. Сетов, В.Н. Моисеенко, А.В. Вдовин, А. Мордзинский, Я. Липковский // Вісник Дніпропетровського університету. Серія «Фізика. Радіоелектроніка». – 2001. – Вип. 7. – С. 53–57.
5. Syetov Y. Low-frequency Raman spectrum of crystalline 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole / Y. Syetov // Вісник Дніпропетровського

університету. Серія «Фізика. Радіоелектроніка». – 2014. – № 1. – Вип. 21. – Т. 22. – С. 87–94.

6. Syetov Y. Dual luminescence of 2,5-bis(2-benzoxazolyl)hydroquinone in the solid state / Y. Syetov // Вісник Дніпропетровського університету. Серія «Фізика. Радіоелектроніка». – 2017. – № 1. – Вип. 24. – Т. 25. – С. 64–68.

7. Syetov Y. Lattice vibrations and disorder in crystalline benzoxazoles undergoing excited state intramolecular proton transfer: DFTB modeling / Y. Syetov // Journal of Physics and Electronics. – 2018. – Vol. 26. – № 1. – P. 57–62.

Публікації, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації

Тези доповідей на конференціях

8. Setov E. Analysis of Infrared Spectrum of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole by DFT Calculations / E. Setov, A. Vdovin // XVII International School-Seminar «Spectroscopy of Molecules and Crystals», Beregove, Crimea, Ukraine, September 20–26, 2005: Book of Abstracts. – P. 84.

9. Setov E. Infrared Spectrum of 2,5-di-(2'-benzoxazolyl)phenol / E. Setov, A. Vdovin // XVIII International School-Seminar «Spectroscopy of Molecules and Crystals», Beregove, Crimea, Ukraine, September 20–27, 2007: Book of Abstracts. – P. 60.

10. Syetov Y. Temperature dependence of low-frequency Raman spectrum of crystalline 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole / Y. Syetov // XX International School-Seminar «Spectroscopy of Molecules and Crystals», Beregove, Crimea, Ukraine, September 20–27, 2011: Book of Abstracts. – P. 120.

11. Syetov Y. Luminescence spectrum of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole in the solid state / Y. Syetov // XXI International School-Seminar «Spectroscopy of Molecules and Crystals», Beregove, Crimea, Ukraine, September 22–29, 2013: Book of Abstracts. – P. 145.

12. Syetov Y. TDDFT calculations of electronic spectra of benzoxazoles undergoing excited state proton transfer / Y. Syetov // XXI International School-Seminar «Spectroscopy of Molecules and Crystals», Beregove, Crimea, Ukraine, September 22–29, 2013: Book of Abstracts. – P. 295.

13. Syetov Y. Low-frequency vibrations of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole crystal / Y. Syetov // Матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи», м. Луцьк, 28–29 жовтня 2016 р. – P. 62–65.

15. Syetov Y. Luminescence Spectra of Benzoxazoles Undergoing Excited State Proton Transfer in Solid State / Y. Syetov // XXIII International School-Seminar «Spectroscopy of Molecules and Crystals», Kyiv, Ukraine, September 20–25, 2017: Book of Abstracts. – P. 79.

14. Syetov Y. Raman Scattering on Low-Frequency Vibrations of Crystalline 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole / Y. Syetov // XXIII International School-Seminar «Spectroscopy of Molecules and Crystals», Kyiv, Ukraine, September 20–25, 2017: Book of Abstracts. – P. 80.

16. Сетов Е. Люминесценция бензоксазолов с внутримолекулярным фотопереносом протона в твердом фазовом состоянии / Е. Сетов // II Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки,

інформаційних і комп'ютерних систем» MEICS-2017, м. Дніпро, 22–24 листопада 2017 р.: Тези доповідей. – С. 305–306.

17. Сетов Є. Інфрачервоні спектри та розупорядкованість кристалічних бензоксазолів з внутрішньомолекулярним фотоперенесенням протону / Є. Сетов // III Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» MEICS-2018, м. Дніпро, 21–23 листопада 2018 р.: Тези доповідей. – С. 18–19.

Публікації, які додатково відображають результати дисертації

18. Syetov Y. Infrared spectra of the benzoxazoles exhibiting excited state proton transfer / Y. Syetov, A. Vdovin // *Vibrational Spectroscopy*. – 2010. – Vol. 53. – P. 146–150.

19. Syetov Y. TDDFT calculations of electronic spectra of benzoxazoles undergoing excited state proton transfer / Y. Syetov // *Journal of Fluorescence*. – 2013. – Vol. 23. – P. 689–696.

АНОТАЦІЇ

Сетов Є. А. Коливальні спектри та люмінесцентні властивості фотореактивних систем у твердому фазовому стані. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпро, 2020.

Дисертацію присвячено вивченню закономірностей впливу міжмолекулярної взаємодії та розупорядкованості на енергетичний спектр молекулярних кристалів, які утворені органічними речовинами з внутрішньомолекулярним фотоперенесенням протона. У роботі досліджено електронні та коливальні енергетичні стани цих фотореактивних речовин у кристалічному стані методами оптичної спектроскопії та проведено їх моделювання методами теорії функціоналу електронної густини і молекулярної механіки. Показано, що міжмолекулярна взаємодія обумовлює виникнення решіткових коливань із частотами в діапазоні до 150 см^{-1} , серед яких є коливання, що змінюють як внутрішні валентні та двогранні кути в молекулярних структурних одиницях, так і положення молекул у решітці. Внутрішні коливання решітки зберігають подібність до нормальних мод ізольованих молекул, які піддаються зсуву за частотою, розщепленню та змішуванню. Виявлено прояв розупорядкованості структури в коливальному спектрі сполуки 2,5-ді-(2-бензоксазоліл)фенол. Встановлено, що у твердому фазовому стані люмінесценція 2-(2'-гідроксифеніл)бензоксазолу обумовлена переходами між станами, що відповідають кето-структурі молекули, а люмінесценція 2,5-біс(2-бензоксазоліл)гідрохінону та 2,5-ді-(2-бензоксазоліл)фенолу – переходами між станами, що відповідають як енольній, так і кето-структурі молекул.

Ключові слова: молекулярні кристали, внутрішньомолекулярне фотоперенесення протона, оптичні спектри, люмінесценція, коливання решітки, енергетичний спектр, теорія функціоналу електронної густини.

Сетов Е. А. Колебательные спектры и люминесцентные свойства фотореактивных систем в твердом фазовом состоянии. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, Днепро, 2020.

Диссертация посвящена изучению закономерностей влияния межмолекулярного взаимодействия и разупорядоченности структуры на энергетический спектр молекулярных кристаллов, образованных органическими веществами с внутримолекулярным фотопереносом протона. В работе рассмотрены фотореактивные соединения 2-(2'-гидроксифенил)бензоксазол (НВО), 2,5-бис(2-бензоксазолил)гидрохинон (ВВНҚ) и 2,5-ди-(2-бензоксазолил)фенол (ДВР), молекулы которых содержат бензоксазольные группы и в которых донором протона является группа ОН. Электронные и колебательные состояния молекулярных кристаллов были исследованы методами оптической спектроскопии, а также моделированы с использованием методов теории функционала электронной плотности и молекулярной механики. Проведены расчеты структуры и энергии основного состояния изолированных молекул, идеальных кристаллов и модельных кластеров. Показано, что в кристаллической решетке структура молекулярных единиц близка к структуре изолированных молекул. Переориентация фрагментов молекул приводит к большему росту энергии решетки, чем переориентация целых молекул с внутримолекулярной водородной связью ОН...N. В свою очередь, структуры изолированных молекул с внутримолекулярной водородной связью ОН...О имеет большую энергию, чем структуры со связью ОН...N. На основании расчетов нормальных колебаний изолированных молекул и фононов для центра зоны Бриллюэна молекулярных кристаллов показано, что межмолекулярное взаимодействие в кристаллах НВО и ВВНҚ приводит к возникновению решеточных колебаний с частотами в диапазоне до 150 см^{-1} . Низкочастотные решеточные колебания включают в себя внешние, внутренние и смешанные колебания. При смешанных колебаниях изменяются как внутренние валентные и двугранные углы в молекулярных структурных единицах, так и положение молекул в решетке. Низкочастотные молекулярные колебания, которые изменяют расстояние между атомами кислорода и азота, образующими водородную связь, тем самым определяя динамику фотопереноса, в кристаллах создают смешанные колебания с участием внеплоскостных внутренних и либрационных внешних колебаний. Колебания кристаллической решетки с частотами выше 150 см^{-1} являются внутренними и сохраняют сходство с молекулярными нормальными колебаниями. В кристаллах молекулярные колебания сдвинуты по частоте, подвергаются расщеплению и для колебаний с близкими частотами имеет место смешение. Величина смещения частоты внутренних колебаний кристаллической решетки по отношению к частоте колебаний изолированных молекул имеет большие значения для внеплоскостных мод чем для плоскостных. Сравнение инфракрасных спектров поглощения с теоретически рассчитанными спектрами различных структур изолированных молекул показывает, что внутренние колебания кристаллов соответствуют

молекулярным колебаниям енольных структур с внутримолекулярными водородными связями ОН...N для всех исследованных соединений. В колебательном спектре DBP выявлены состояния, соответствующие колебаниям структур с другой ориентацией бензоксазольного фрагмента, не образующего водородной связи. Исследована зависимость спектра комбинационного рассеяния малых частот монокристалла НВО от температуры при ее возрастании. На основании анализа температурной зависимости спектра показано, что кристаллическая упаковка препятствует переориентации молекул и их фрагментов в решетке. Рассчитана структура и энергия изолированных молекул исследуемых соединений в первом возбужденном электронном состоянии. Показано, что кето-структура НВО имеет существенно, по сравнению с тепловой энергией, меньшую энергию чем енольная, в то время как в молекулах ВВНQ и DBP энергии енольных и кето-структур являются достаточно близкими. Внутреннее вращение в кето-структурах в возбужденном состоянии сопровождается уменьшением энергии и сближением основного и возбужденного состояния, тем самым вызывая безызлучательный переход в основное состояние. Представлены результаты экспериментального исследования спектров люминесценции растворов в неполярном растворителе и кристаллических образцов фотореактивных веществ. В твердом фазовом состоянии люминесценция НВО обусловлена переходами между состояниями, соответствующими кето-структуре молекулы, а люминесценция ВВНQ и DBP – переходами между состояниями, соответствующими как енольной, так и кето-структуре молекул. Влияние кристаллического поля на спектры люминесценции заключается в красном смещении полосы флуоресценции, которая соответствует енольной структуре молекул, а также в относительном увеличении ее интенсивности по сравнению с интенсивностью полосы люминесценции, которая соответствует кето-структуре.

Ключевые слова: молекулярные кристаллы, внутримолекулярный фотоперенос протона, оптические спектры, люминесценция, колебания решетки, энергетический спектр, теория функционала электронной плотности.

Syetov Y. A. Vibrational spectra and luminescent properties of photoreactive systems in the solid state. – Manuscript.

Thesis for a Candidate Degree of Sciences in Physics and Mathematics, speciality 01.04.07 – Solid State Physics. – Oles Honchar Dnipro National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Dnipro, 2020.

The dissertation is devoted to the study of influence of intermolecular interaction and disorder on the energy spectrum of molecular crystals formed by organic substances with excited state intramolecular proton transfer. In this work, the electronic and vibrational energy states of these photoreactive substances in the solid state are investigated by means of optical spectroscopy and modeled by methods of the density functional theory and molecular mechanics. It is shown that intermolecular interaction leads to appearance of lattice vibrations with frequencies in the range below 150 cm^{-1} , among which there are vibrations that change both internal valence and dihedral angles in

molecular structural units, and the position of the molecules in the lattice. The internal vibrations of the lattice retain similarity to the normal modes of isolated molecules and undergo frequency shift, splitting and mixing. Manifestation of the disorder of the structure is revealed in the vibrational spectrum of 2,5-di-(2-benzoxazolyl)phenol. It is found that luminescence of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole in the solid state is caused by transitions between the states corresponding to the keto structure of the molecule, while in the case of 2,5-bis(2'-benzoxazolyl)hydroquinone and 2,5-di-(2-benzoxazolyl)phenol – by transitions between the states corresponding both to the enol and keto structures of the molecules.

Keywords: molecular crystals, excited state intramolecular proton transfer, optical spectra, luminescence, lattice vibrations, energy spectrum, density functional theory.

Підписано до друку 20.02.2020. Формат 60×84 1/16. Папір офсетний.
Друк. цифровий. Ум. друк. арк. 0,9. Тираж 100 примірників. Зам. № 38.

Надруковано у друкарні ПП «ЛІРА ЛТД»
Свідоцтво № 6042 від 26.02.2018.
49107, м.Дніпро, вул. Наукова, 5.
Тел./факс: + 38 (056) 731-96-59, + 38 (067) 561-57-05