

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Сєтов Євген Анатолійович

УДК 538.91:538.958:535.34:535.37:543.42

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

01.04.07 – фізика твердого тіла

Фізико-математичні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Сєтов Є. А.

Науковий керівник Моїсеєнко Василь Миколайович, доктор фізико-математичних наук, професор

Моїсеєнко В. М.

Дніпро – 2020

АНОТАЦІЯ

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.

Дисертація присвячена 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 фотореактивних сполук 2-(2'-гідроксифеніл)бензоксазолу (НВО), 2,5-ді-(2-бензоксазоліл)фенолу (DBP) та 2,5-біс(2-бензоксазоліл)гідрохінону (BBHQ), молекули яких містять бензоксазольні фрагменти і в яких донором протона є гідроксильна група. Енергетичні стани були досліджені методами оптичної спектроскопії та проведено їх моделювання методами теорії функціоналу електронної густини і молекулярної механіки.

Проведено розрахунки структури і енергії основного стану ізолюваних молекул, ідеальних кристалів та модельних кластерів. Показано, що найменшу енергію мають структури ізолюваних молекул з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком ОН...N. Обертання фрагментів молекул з утворенням водневого зв'язку ОН...О збільшує енергію структури, при цьому бар'єр для такого обертання є недостатнім для окремого існування структур зі зв'язками ОН...N та ОН...О. У кристалічній решітці структура молекулярних одиниць є близькою до структури ізолюваних молекул. Переорієнтація фрагментів молекул призводить до більшого зростання енергії решітки ніж переорієнтація цілих молекул із внутрішньомолекулярним водневим зв'язком ОН...N.

Частоти і зміщення атомів були розраховані для фононів для центру зони Бріллюена молекулярних кристалів та нормальних мод ізолюваних молекул.

Показано, що міжмолекулярна взаємодія призводить до виникнення решіткових коливань з частотами в діапазоні до 150 см^{-1} . Розклад власних векторів фононів за нормальними координатами коливань ізольованих молекул демонструє, що при низькочастотних решіткових коливаннях змінюються як внутрішні валентні та двогранні кути в молекулярних структурних одиницях, так і положення молекул у решітці. Низькочастотні площинні молекулярні коливання, які змінюють відстань між атомами кисню та нітрогену, що утворюють водневий зв'язок, тим самим визначаючи динаміку фотоперенесення, у кристалічній решітці демонструють змішані коливання. Коливання кристалічної решітки з частотами вище 150 см^{-1} є внутрішніми і зберігають подібність до нормальних коливань ізольованих молекул. У кристалах молекулярні коливання зміщені за частотою, піддаються розщепленню і для коливань із близькими частотами має місце змішування. Величини зсуву частоти внутрішніх коливань кристалічної решітки по відношенню до частоти коливань ізольованих молекул мають більші значення для позаплощинних мод ніж для площинних. Оскільки для більшості коливань величина розщеплення є невеликою, то інтенсивність смуг внутрішніх коливань в інфрачервоному спектрі поглинання в рамках моделі орієнтованого газу для кристалічного порошку є сумою інтенсивності їх компонент і буде близькою до інтенсивності інфрачервоних смуг ізольованої молекули. Різниця в спектрах обумовлена зсувом частоти і змішуванням молекулярних мод, яке призводить до перерозподілу інтенсивності. Розрахунки нормальних мод структур ізольованих молекули, які утворені різною взаємною орієнтацією їх фрагментів, передбачають відмінність частот і форм для ряду коливань.

В інфрачервоних спектрах поглинання виявлено широкі структуровані смуги в області частот валентних коливань зв'язку ОН. Такі смуги є характерними для структур з водневим зв'язком та обумовлені ангармонічною взаємодією валентного коливання ОН з низькочастотними коливаннями, які модулюють відстань між важкими атомами у водневому зв'язку. Порівняння інфрачервоних спектрів поглинання в області частот внутрішніх коливань з теоретично обчисленими спектрами різних структур ізольованих молекул виявляє, що внутрішні коливання

кристалів відповідають молекулярним коливанням енольних структур з внутрішньомолекулярними водневими зв'язками $\text{OH}\dots\text{N}$ для всіх досліджених сполук. Модельовані смуги поглинання структур з водневим зв'язком $\text{OH}\dots\text{O}$, які помітно відрізняються за частотою від смуг найбільш стабільних структур, не мають відповідності в експериментальних спектрах. У коливальному спектрі DBP присутні стани, що відповідають коливанням структур з іншою орієнтацією бензоксазольного фрагмента, який не утворює водневого зв'язку. Частоти таких коливань складають 948, 1070, 1395, 1540 та 1560 cm^{-1} . Співвідношення інтенсивностей смуг поглинання в спектрі добре узгоджується з розрахунком значення для рівноважного розподілу числа структур з різною орієнтацією бензоксазольного фрагмента.

Для монокристала НВО експериментально досліджено зміну спектру комбінаційного розсіяння малих частот під час підвищення температури до значень, близьких до температури плавлення. На підставі аналізу температурної залежності спектру показано, що кристалічна упаковка перешкоджає переорієнтації молекул та їх фрагментів у решітці.

Представлено результати дослідження спектрів люмінесценції фотореактивних речовин у розчинах у неполярному розчиннику та кристалічному стані. Встановлено, що, на відміну від розчину, у твердому фазовому стані для НВО спостерігається тільки люмінесценція з аномально великим стоксовим зсувом. Розрахунки структури й енергії ізольованої молекули показують, що в основному електронному стані найменшу енергію має енольна структура з водневим зв'язком $\text{OH}\dots\text{N}$, а кето-структура є нестійкою, тобто існує тільки один є мінімум потенціальної енергії по відношенню до зміни відстані між атомами О та Н. У першому синглетному збудженому стані були знайдені два мінімуми, один з яких відповідає енольній структурі, а інший – кето-структурі. Бар'єр між мінімумами, оцінений як величина енергії сідлової точки, складає 0,03 еВ, а енольна структура має більшу енергію, ніж плоска кето-структура на величину 0,19 еВ. Врахування нульової коливальної енергії практично не змінює різницю енергій (0,18 еВ) але усуває бар'єр, тобто величина енергії в сідловій точці є меншою, ніж енергія

енольної структури на величину 0,07 еВ. Структура молекули з водневим зв'язком $\text{OH}\dots\text{O}$ в основному стані має енергію більшу на 0,26 еВ ніж структура з водневим зв'язком $\text{OH}\dots\text{N}$, у збудженому стані різниця збільшується до 0,39 еВ. Енергетичний бар'єр між мінімумами, які відповідають структурам з водневими зв'язками $\text{OH}\dots\text{N}$ та $\text{OH}\dots\text{O}$, в основному стані є недостатнім для окремого існування структур $\text{OH}\dots\text{N}$ та $\text{OH}\dots\text{O}$, а в збудженому стані є достатньо великим, щоб перешкоджати встановленню рівноважного розподілу кількості таких структур. Внутрішнє обертання в кето-структурі призводить до скрученої структури з майже перпендикулярними бензоксазольним та депротонованим фенольним фрагментами. Скручування структури супроводжується зменшенням енергії і зближенням енергії основного і збудженого стану. Мала величина енергетичної щілини між станами вказує на перетин поверхонь потенціальної енергії основного і збудженого станів у безпосередній близькості від мінімуму енергії збудженого стану. Такий перетин є ефективним каналом безвипромінювальних переходів до основного стану. Збільшення квантового виходу люмінесценції, що викликана переходами в кето-структурі, за рахунок пригнічення внутрішнього обертання та можливість перенесення збудження між молекулами обумовлює гасіння смуги з нормальним стоксовим зсувом у кристалі та наявність лише однієї смуги люмінесценції.

Спектри люмінесценції кристалічних BBHQ та DBP містять смуги як з аномально великим, так і з нормальним стоксовим зсувом. Теоретичні розрахунки електронної структури ізольованих молекул виявляють, що для цих сполук у збудженому стані існують два мінімуми з близькими енергіями, які відповідають енольній та кето-структурам. Значна величина стоксова зсуву інтенсивної смуги обумовлена співвідношенням значень енергії енольної та кето-структур в основному стані. В основному стані кето-структури є також нестійкими. Внутрішнє обертання в кето-структурі молекули BBHQ призводить до перетину поверхонь потенціальної енергії для першого збудженого та основного станів, але існує бар'єр для такого обертання. У випадку DBP бар'єр для обертання є меншим та обертання призводить до скрученої структури, в який бензоксазольний фрагмент є майже перпендикулярним до площини молекули. Внутрішнє обертання в кето-структурі

DBP в збудженому стані супроводжується зменшенням енергії і зближенням основного і збудженого стану, тим самим викликаючи безвипромінювальний перехід в основний стан. Вплив кристалічного поля на спектри люмінесценції полягає в червоному зміщенні смуги флуоресценції, яка відповідає енольним структурам молекул, а також у відносному збільшенню її інтенсивності в порівнянні зі смугою люмінесценції, яка відповідає кето-структурам.

Отримані в роботі характеристики фотореактивних сполук можуть бути використані для створення матеріалів з визначеним спектральним складом випромінювання для світловипромінювальних діодів, перетворювачів сонячної енергії, твердотільних активних середовищ для лазерів на основі органічних речовин.

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

ABSTRACT

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 work is devoted to 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. The electronic and vibrational energy states of photoreactive substances 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole (HBO), 2,5-di-(2-benzoxazolyl)phenol (DBP) and 2,5-bis(2-benzoxazolyl)hydroquinone (BBHQ), which molecules contain benzoxazole fragments and a hydroxyl group as a proton donor. The energy states are studied by optical spectroscopy and modeled by methods of density functional theory and molecular mechanics.

Calculations of the structure and energy of the ground state of isolated molecules, ideal crystals and model clusters are performed. It is shown that the structures of isolated molecules with OH...N intramolecular hydrogen bonds have the lowest energy. Rotation of the fragments of molecules leading to formation of the OH...O hydrogen bond increases energy of the structure, and the barrier for the rotation is insufficient for separate existence of structures with OH...N and OH...O bonds. In the crystal lattice, structure of molecular units is close to the structure of isolated molecules. Reorientation of the fragments of the molecules leads to a larger increase in energy of the lattice than reorientation of the entire molecules with the OH...N intramolecular hydrogen bond.

Frequencies and eigenvectors are calculated for phonons in the center of the Brillouin zone of molecular crystals and the normal modes of isolated molecules. It is shown that intermolecular interaction leads to appearance of lattice vibrations with frequencies in the range below 150 cm^{-1} . Decomposition of the eigenvectors of the phonons to the normal coordinates of vibrations of the isolated molecules shows that low-

frequency lattice vibrations include external, internal, and mixed vibrations. During the mixed vibrations, internal valence and dihedral angles in the molecular structural units change, as well as the position of the molecules in the lattice. Low-frequency planar molecular vibrations, which change the distance between the oxygen and nitrogen atoms of the hydrogen-bonding center, form mixed vibrations in the crystal lattice. Vibrations of the crystal lattice with frequencies above 150 cm^{-1} are internal and remain similar to the normal vibrations of isolated molecules. In crystals, molecular vibrations are shifted in frequency, undergo splitting, and there is mixing for vibrations with close frequencies. The values of the frequency shift of internal vibrations of the crystal lattice in relation to frequency of vibrations of isolated molecules are more pronounced for out-of-plane modes than for in-plane ones. Since the magnitude of the splitting is small for most vibrations, the intensity of infrared absorption bands of the internal vibration for the crystalline powder is the sum of the intensities of their components within the framework of the oriented gas model and is close to the intensity of the infrared bands of the isolated molecule. The difference in the spectra is due to the frequency shift and the mixing of molecular modes, which leads to redistribution of the intensity. Calculations of the normal modes of various structures of isolated molecules, formed by different mutual orientation of their fragments, demonstrate the difference in frequencies and forms for a number of the vibrations.

Broad structured bands are found in the infrared absorption spectrum in the frequency region of OH stretching vibrations. Such bands are specific for hydrogen bonded structures and caused by anharmonic interaction of the OH stretching vibrations with low-frequency modes that modulate the distance between heavy atoms in the hydrogen bond. Comparison of the infrared absorption spectra in the region of internal vibrations with the theoretically modeled spectra of various structures of isolated molecules reveals that the internal vibrations of the crystals correspond to molecular vibrations of enol structures with OH...N intramolecular hydrogen bonds for all the studied compounds. Modeled absorption bands of the structures with OH...O hydrogen bonds, which differ significantly in frequency from the bands of the most stable structures, do not fit experimental spectra. In the vibrational spectrum of DBP there are states corresponding to vibrations of structures with a different orientation of the benzoxazole fragment that

does not form a hydrogen bond. The frequencies of such vibrations are 948, 1070, 1395, 1540 and 1560 cm^{-1} . The ratio of the intensities of the absorption bands in the spectrum is in good agreement with the calculated values for the equilibrium distribution of the number of structures with different orientation of the benzoxazole fragment.

Changes in the low-frequency Raman spectrum upon increasing temperature to the values close to the melting point are studied experimentally for a single crystal of HBO. On the basis of analysis of the temperature dependence of the spectrum, it is shown that the crystal packing inhibits reorientation of the molecules and their fragments in the lattice.

The results of the study of the luminescence spectra of photoreactive substances in solutions in a nonpolar solvent and crystalline state are presented. It is found that, in contrast to the solution, only luminescence with an anomalously large Stokes shift is observed for HBO in the solid state. Calculations of the structure and energy of the isolated molecules show that, in the ground electronic state, the enol structure with an OH...N hydrogen bond has the lowest energy, whereas the keto structure is unstable, that is, there is only one minimum of potential energy in relation to the change of the distance between atoms O and H. In the first singlet excited state, two minima are found, one of which corresponds to the enol structure, and the other – to the keto structure. The barrier between the minima, estimated as the saddle point energy, is 0.03 eV, and the enol structure has larger energy than the planar keto structure by 0.19 eV. Inclusion of zero point vibrational energy does not change the energy difference significantly (0.18 eV) but eliminates the barrier, that is, the energy value at the saddle point is less than the energy of the enol structure by the value of 0.07 eV. The structure of a molecule with an OH...O hydrogen bond has energy larger than 0.26 eV relatively to the structure with an OH...N hydrogen bond in the ground state, the difference increases up to 0.39 eV in the excited state. The energy barrier between the minima corresponding to the structures with hydrogen bonds OH...N and OH...O is insufficient for separate existence of the structures in the ground state and is large enough to hinder establishing equilibrium distribution in the excited state. Internal rotation in the keto structure leads to a twisted structure with almost perpendicular the benzoxazole and deprotonated phenol fragments. The twisting of the

structure is accompanied by a decrease in energy and convergence of energy of the ground and excited states. The small value of the energy gap between the states indicates an intersection of the potential energy surfaces of the ground and excited states in the close proximity of the minimum of energy of the excited state. Such an intersection is an effective channel of radiationless transitions to the ground state. The increase in the quantum yield of luminescence caused by the transitions in the keto structure, due to the inhibition of the internal rotation, and the possibility of energy transfer between the molecules, causes quenching of the band with a normal Stokes shift in the crystal and presence of only one luminescence band.

The luminescence spectra of crystalline BBHQ and DBP contain bands with abnormally large and normal Stokes shifts. Theoretical calculations of electronic structure of isolated molecules show that for these compounds there are two minima with close energies corresponding to the enol and keto structures in the excited state. Significant magnitude of the Stokes shift of the intense bands is due to the difference of energy of the enol and keto structures in the ground state. The keto structures are unstable in the ground state. Internal rotation in the keto structure of the molecule of BBHQ leads to the intersection of the potential energy surfaces of the first excited and ground states, but there is a barrier for such rotation. In the case of DBP, the barrier for rotation is lower and rotation leads to a twisted structure in which the benzoxazole fragment is almost perpendicular to the plane of the molecule. Internal rotation in the keto structure of DBP in the excited state is accompanied by decrease in energy and convergence of the ground and excited states. Influence of the crystal field on the luminescence spectra causes a red shift of the fluorescence band that corresponds to the enol structures of the molecules, as well as increase of its intensity in comparison with the intensity of the luminescence band corresponding to the keto structures.

The results of the studies on the photoreactive substances can be used for design of materials with certain emission spectra for light-emitting diodes, solar energy converters, solid-state lasing media based on organic compounds.

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

Список публікацій здобувача:

*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 Calculatons / 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.

ЗМІСТ

ВСТУП	16
РОЗДІЛ 1	СТРУКТУРА, СПЕКТРИ ЕЛЕКТРОННИХ ТА КОЛИВАЛЬНИХ СТАНІВ, ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ БЕНЗОКСАЗОЛІВ ІЗ ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНИМ ФОТОПЕРЕНОСЕННЯМ ПРОТОНА
1.1.	Структура 21
1.2.	Спектри електронних станів 24
1.3.	Спектри коливальних станів 34
1.4.	Перспективи прикладного використання речовин із внутрішньомолекулярним фотоперенесенням протона 36
	Висновки до розділу 1 37
РОЗДІЛ 2	МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ТЕОРЕТИЧНИХ РОЗРАХУНКІВ
2.1	Методика спектроскопічних досліджень 39
2.2	Методи розрахунків спектрів електронних та коливальних станів 42
	2.2.1. Теорія функціоналу електронної густини 42
	2.2.2. Модель орієнтованого газу для коливань молекулярних кристалів 46
	2.2.3. Позначення молекулярних коливань 54
РОЗДІЛ 3	КОЛИВАЛЬНІ СПЕКТРИ ФОТОРЕАКТИВНИХ РЕЧОВИН У ТВЕРДОМУ ФАЗОВОМУ СТАНІ
3.1.	2-(2'-гідроксифеніл)безоксазол 57
3.2.	2,5-біс(2-бензоксазоліл)гідрохінон 102
3.3.	2,5-ді-(2-бензоксазоліл)фенол 127
	Висновки до розділу 3 139

РОЗДІЛ 4	ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ БЕНЗОКСАЗОЛІВ ІЗ	
	ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНИМ ФОТОПЕРЕНЕСЕННЯМ	
	ПРОТОНА	
4.1.	2-(2'-гідроксифеніл)безоксазол	140
4.2.	2,5-біс(2-бензоксазоліл)гідрохінон	147
4.3.	2,5-ді-(2-бензоксазоліл)фенол	153
	Висновки до розділу 4	158
ВИСНОВКИ		159
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ		161
ДОДАТОК		172

ВСТУП

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 (HBO), 2,5-ді-(2-бензоксазоліл)фенол (DBP) та 2,5-біс(2-бензоксазоліл)гідрохінон (BBHQ). 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 вивчалися. 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 розсіювання 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 HBO та BBHQ 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 оксигену та гідрогену, 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 оксигену та нітрогену для всіх досліджених бензоксазолів. У коливальному спектрі DBP 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...О.

4. Встановлено, що люмінесценція кристалічних DBP та ВВНҚ 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 ВВНҚ 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.

РОЗДІЛ 1

СТРУКТУРА, СПЕКТРИ ЕЛЕКТРОННИХ ТА КОЛИВАЛЬНИХ СТАНІВ, ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ БЕНЗОКСАЗОЛІВ ІЗ ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНИМ ФОТОПЕРЕНЕСЕННЯМ ПРОТОНА

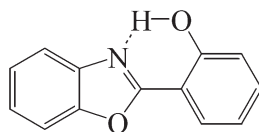
Внутрішньомолекулярне фотоперенесення протона (ESIPT) є фотохімічною реакцією, в процесі якої при поглинанні світла має місце перенесення протона між кислотною і основною групами, що знаходяться поблизу одна до одної та належать до однієї молекули. У сполуках, які містять бензоксазольну групу, фотоперенесення протона відбувається між гідроксильною групою і атомом нітрогену [1]. Типовими та досить простими представниками таких фотореактивних речовин є 2-(2'-гідроксифеніл)бензоксазол (НВО), 2,5-ді-(2-бензоксазоліл)фенол (ДВР) та 2,5-біс(2-бензоксазоліл)гідрохінон (ВВНҚ) [1,2].

1.1. Структура

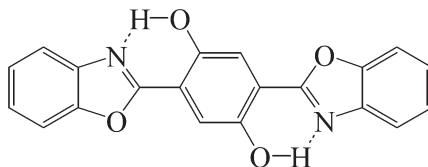
Молекулярна структура 2-(2'-гідроксифеніл)бензоксазолу (НВО), 2,5-ді-(2-бензоксазоліл)фенолу (ДВР) та 2,5-біс(2-бензоксазоліл)гідрохінону (ВВНҚ) показана на рис. 1.1. Молекули цих сполук можуть існувати у двох таутомерних модифікаціях: в енольній формі з утворенням водневого зв'язку N...N та у кето-формі, коли має місце взаємодія O...N. Кето-форма утворюється внаслідок фотоперенесення протона. В основному електронному стані переважають енольні структури, наведені на рис. 1.1, що було встановлено за допомогою спектроскопічних досліджень [3] та теоретичних розрахунків. Теоретичні розрахунки, виконані для ізольованих молекул також показують, що молекули є плоскими [4–12].

Рентгеноструктурні дослідження, проведені для кристалів НВО, встановили, що кристалічна структура має просторову групу симетрії $Pna2_1$ з чотирма структурними одиницями в елементарній комірці [13]. Згідно з цими результатами, молекули НВО в кристалі мають енольну структуру, зберігають плоску структуру

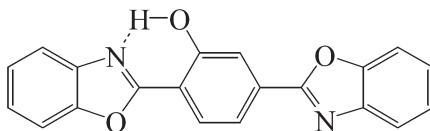
(двогранний кут між безоксазольним та фенольними фрагментами становить приблизно 3°) та утворюють стопкові структури з міжмолекулярною відстанню $3,58 \text{ \AA}$. Рентгенівські дані вказують на існування достатньо сильного водневого зв'язку між атомами кисню та нітрогену, а також між атомами кисню та кисню в поворотному ізомері з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком $\text{OH}\dots\text{O}$. Кристал НВО є конформаційно розупорядкованим через можливість двох взаємних орієнтацій бензоксазольного та фенольного фрагментів з утворенням водневих зв'язків $\text{OH}\dots\text{N}$ та $\text{OH}\dots\text{O}$. Відношення кількості структур з $\text{OH}\dots\text{N}$ та $\text{OH}\dots\text{O}$ водневих зв'язками була оцінена як 1:1. Молекулярна структура НВО була також визначена на основі рентгенівських вимірювань у роботі [3] з дещо іншими параметрами довжини зв'язків та валентних кутів (рис. 1.2) з оцінкою відношення кількості поворотних ізомерів 4:6 з більшою кількістю структур з водневим зв'язком $\text{OH}\dots\text{N}$.



2-(2'-гідроксифеніл)бензоксазол (НВО)



2,5-біс(2-бензоксазоліл)гідрохінон (BBHQ)



2,5-ді-(2-бензоксазоліл)фенол (DBP)

Рис. 1.1. Структурні формули фотореактивних бензоксазолів, що досліджуються

Теоретичні розрахунки для ізольованих молекул НВО передбачають більшу стабільність енольної структури з водневим зв'язком $\text{OH}\dots\text{N}$ по відношенню до структури з водневим зв'язком $\text{OH}\dots\text{O}$ на величину приблизно $0,25 \text{ eV}$ [4,10], за

винятком напівемпіричних розрахунків з використанням методу AM1 [6,7]. Розрахунки з використанням методу AM1 не виявляють помітної різниці енергії цих двох форм. Таке співвідношення між енергіями означає малу (приблизно 10^{-4}) концентрацію структур з водневим зв'язком $\text{OH}\dots\text{O}$ за умови термодинамічної рівноваги при кімнатній температурі.

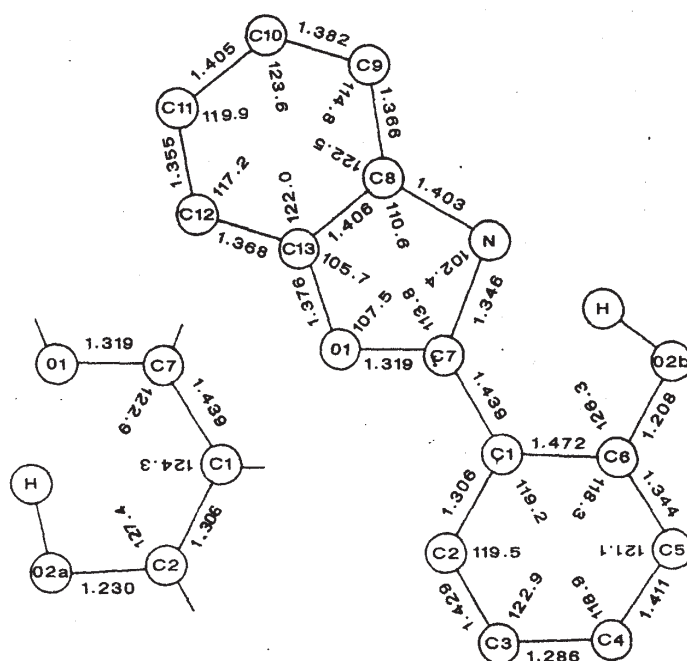


Рис. 1.2. Молекулярна структура поворотних ізомерів у кристалі [3]

Наявність двох безоксазольних фрагментів у молекулах ВВНҚ та DBP передбачає можливість існування ряду поворотних ізомерів з різною їх взаємною орієнтацією. Результати дослідження дифракції рентгенівських променів на монокристалі ВВНҚ [14] показують, що в кристалічному стані речовина утворює елементарну комірку, яка є моноклінною, але з кутами, близькими до 90° . Розташування молекул в елементарній комірці показано на рис. 1.3, при цьому молекули зберігають плоску структуру. Дифракційна картина вказує на наявність орієнтаційної розупорядкованості, за якої деяка частина молекул (приблизно 20%) в одній із позицій розташовані іншим чином ніж більшість молекул (див. рис. 1.3). Автори [14] зазначають, що можлива й інша інтерпретація дифракційної картини:

конформаційна розупорядкованість з утворенням структур, які мають внутрішньомолекулярні водневі зв'язки $\text{OH}\dots\text{O}$.

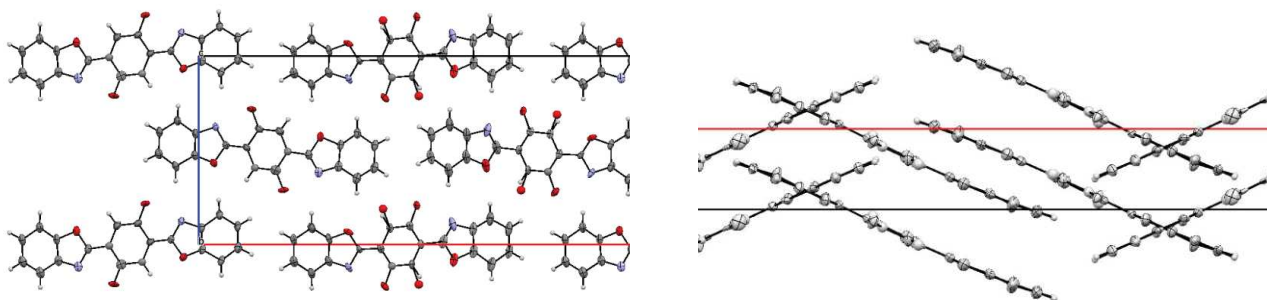


Рис. 1.3. Розташування молекул в елементарній комірці кристала VBNQ. В одній із позицій показано орієнтацію розупорядкованість [14]

Обертання бензоксазольного фрагмента молекули DBP, що не утворює водневого зв'язку, призводить до структури, яка має, згідно з розрахунками, енергію більшу на 0,01 еВ [11]. Наявність деяких вібронних складових у спектрі збудження флуоресценції DBP в надзвукових струменях було віднесено до коливань подібних структур [15].

У полярних протієвих розчинниках може створюватися міжмолекулярний водневий зв'язок між гідроксильною групою та молекулою розчинника [12,16]. Припускається також існування аніонної структури через втрату протона [17]. Тільки енольні структури з внутрішньомолекулярними водневими зв'язками демонструють фотоперенесення протона, утворюючи кето-структуру. У молекулі VBNQ є два еквівалентних водневі зв'язки $\text{OH}\dots\text{N}$, але фотоперенесення має місце тільки для одного протона [18,19].

1.2. Спектри електронних станів

Молекулярні спектри поглинання, спектри збудження люмінесценції та спектри люмінесценції HBO та VBNQ в ряді розчинників, матрицях інертних газів та в надзвукових струменях є достатньо вивченими, у тому числі із застосуванням

спектроскопії з фемтосекундним часовим розділенням [1,4,6,12,16–28], і демонструють дуже добру узгодженість між собою. Було встановлено, що в молекулі НВО фотоперенесення протона відбувається дуже швидко за час приблизно 170 фс та здійснюється як процес без активаційного бар'єру [4,20], хоча у [20] автори припускають можливість існування малого енергетичного бар'єру. Перехід енольної структури до її першого синглетного стану S_1 призводить до збудженої енольної форми, яка, у свою чергу, переходить у збуджену кето-форму внаслідок перенесення протона. Під час подальшої деактивації до основного стану та перенесення протона у зворотному напрямку призводить до початкової енольної форми. Вимірювання спектрів флуоресценції та фосфоресценції НВО [21] у вуглеводневих розчинниках при низькій температурі дозволили побудувати схему енергетичних рівнів молекули НВО (рис. 1.4).

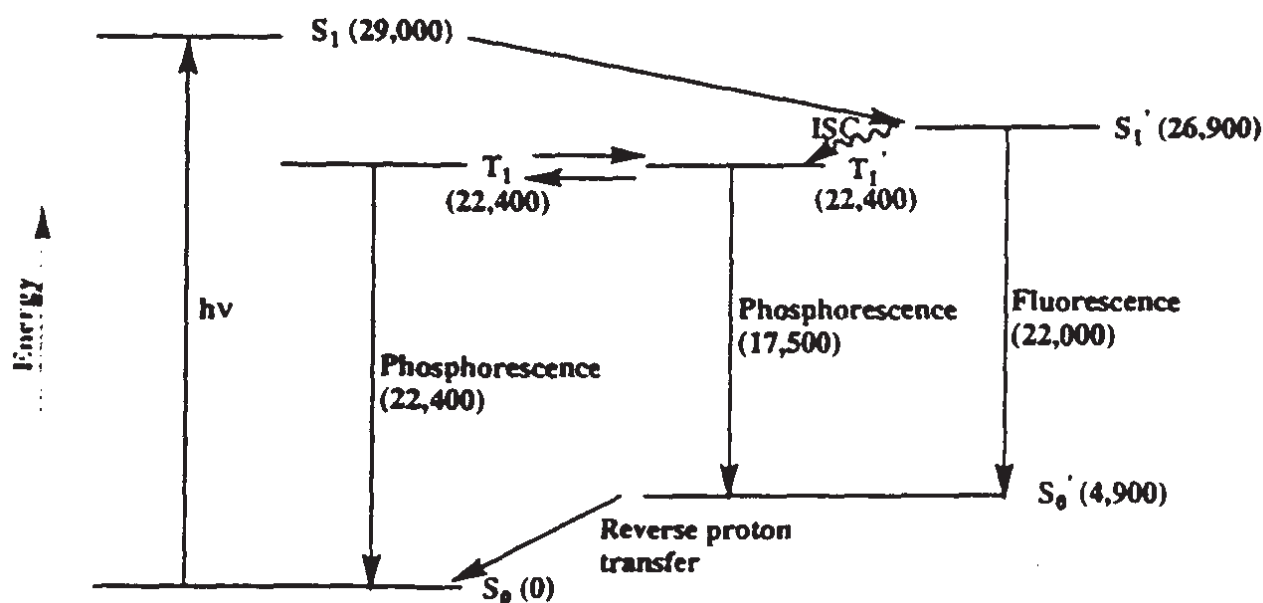


Рис 1.4. Схема енергетичних рівнів та частоти (у хвильових числах) випромінювання 2-(2'-гідроксифеніл)бензоксазолу [21]

Вимірювання спектру поглинання НВО в різних розчинниках показує, що має місце перерозподіл величини смуг поглинання за збереження структури спектру. Так, у роботі [17] було встановлено, що збільшення полярності розчинника призводить до втрати чіткої вібронної структури спектру поглинання НВО, зсуву в бік коротких хвиль інтенсивних довгохвильових смуг поглинання та зменшення

величини вузької смуги на ≈ 292 нм у порівнянні з величиною довгохвильової смуги. Крім того, збільшення полярності розчинника супроводжується більш чітким проявленням у спектрах поглинання слабкої смуги поблизу ≈ 375 нм [17]. У вуглеводневих розчинниках подібна смуга не спостерігається. Природа виникнення цієї смуги остаточно не була з'ясована, але її наявність була віднесена до присутності залишкової кількості аніонів НВО⁻ [17,28].

Спектр флуоресценції НВО в різних розчинниках містить дві смуги випромінювання, одна з яких («блакитна» з максимумом на ≈ 360 нм) демонструє стоксів зсув, величина якого є характерною для органічних ароматичних сполук («звичайний» стоксів зсув). Ця смуга відповідає переходам у структурі молекули, у якій протон залишається біля атома кисню, що належить фенольній групі (енольна форма). Інша смуга з максимумом на ≈ 475 нм демонструє аномально великий стоксів зсув і відповідає переходу в структурі молекули з перенесеним до нітрогену протоном (кетон-форма). Значний вклад до «блакитної» флуоресценції вносить випромінювання, обумовлене наявністю структур, що не виявляють фотоперенесення протону, а саме, поворотних ізомерів з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком ОН...О (час життя флуоресценції 1370 пс у гексані, 1560 пс у метанолі) або структур з міжмолекулярним водневим зв'язком (час життя флуоресценції 510 пс у метанолі) у випадку відповідного оточення. Відносна інтенсивність «блакитної» смуги та смуги з великим стоксовим зсувом сильно залежить від полярності розчинника: збільшення полярності розчинника призводить до зростання відносної інтенсивності «блакитної» смуги [17,20].

Інтенсивність та час життя довгохвильової флуоресценції в розчині збільшується при зменшенні температури від 0,018 при 300 К до 0,395 при 140 К для величини квантового виходу, та від 200 пс при 300 К до 5.6 нс при 77 К для часу життя. Збільшення в'язкості розчинника також призводить до збільшення квантового виходу флуоресценції з великим стоксовим зсувом. Встановлено, що безвипромінювальний процес, що обумовлює таку залежність, має енергію активації близько 0,16 еВ. У якості такого процесу було запропоновано скручування молекули навколо осі, що поєднує бензоксазольний та фенольний фрагменти [22,23]. В

експериментах по фотолізу було знайдено довгоживучі кето-структури [29], які було віднесено до утворення внаслідок такого скручування анти-кето структури (рис. 1.5).

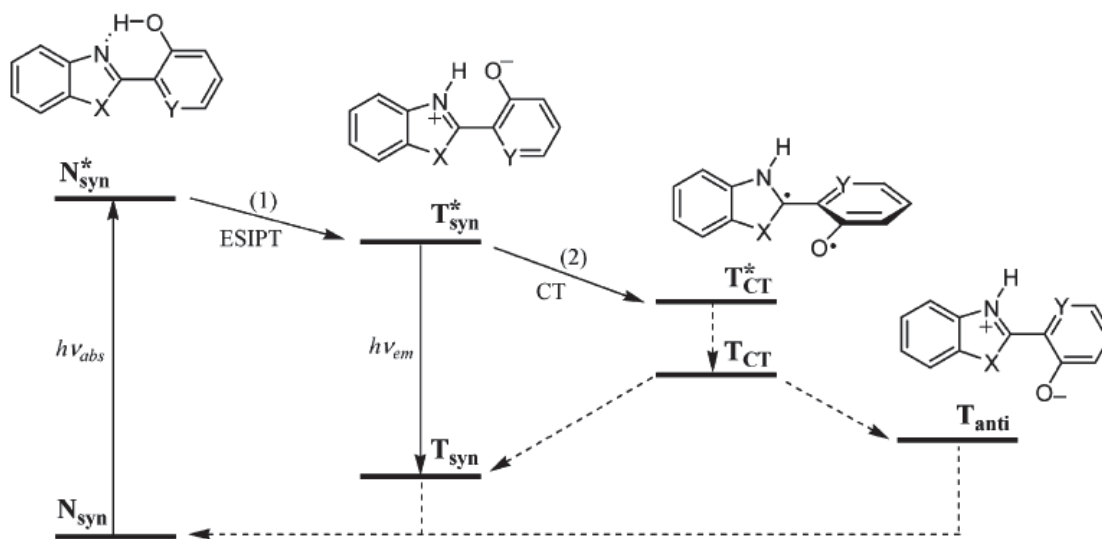


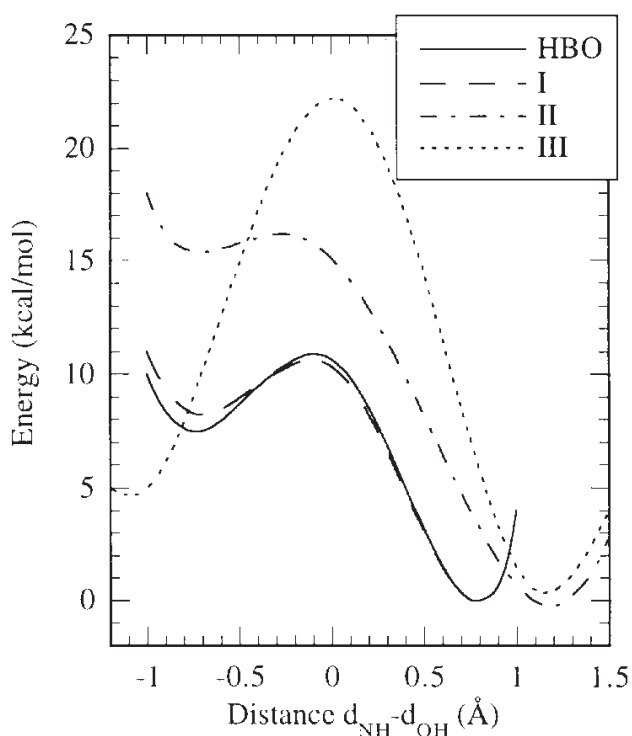
Рис. 1.5. Механізм, запропонований для зв'язаного внутрішньомолекулярного фотоперенесення протона та перенесення заряду в першому збудженому синглетному стані молекули НВО. (1) Внутрішньомолекулярне фотоперенесення протона; (2) перенесення заряду та зміна конформації молекули. Структура молекули в стані з перенесенням заряду (CT) є гіпотетичною [23]

Теоретичні дослідження фотоперенесення протона в молекулі НВО були виконані за допомогою напівемпіричних та *ab initio* методів конфігураційної взаємодії з однократними збудженнями (CIS). Результати напівемпіричних розрахунків передбачають існування двох мінімумів енергії, які відповідають енольним та кето-структурам НВО, та розділені енергетичним бар'єром, як в основному, так і в збудженому стані [4–8]. Напівемпіричні розрахунки з використанням методу MNDO/H передбачають неплоску (скручену) структуру кето-таутомера [4]. *Ab initio* розрахунки з використанням методів Хартрі-Фока та CIS також передбачають два мінімуми на поверхні потенціальної енергії в основному і збудженому стані. Результати *ab initio* розрахунків наведені у табл. 1.1 та на рис.1.6 показані схематичні криві потенціальної енергій молекули при перенесенні протона для основного та збудженого станів [9].

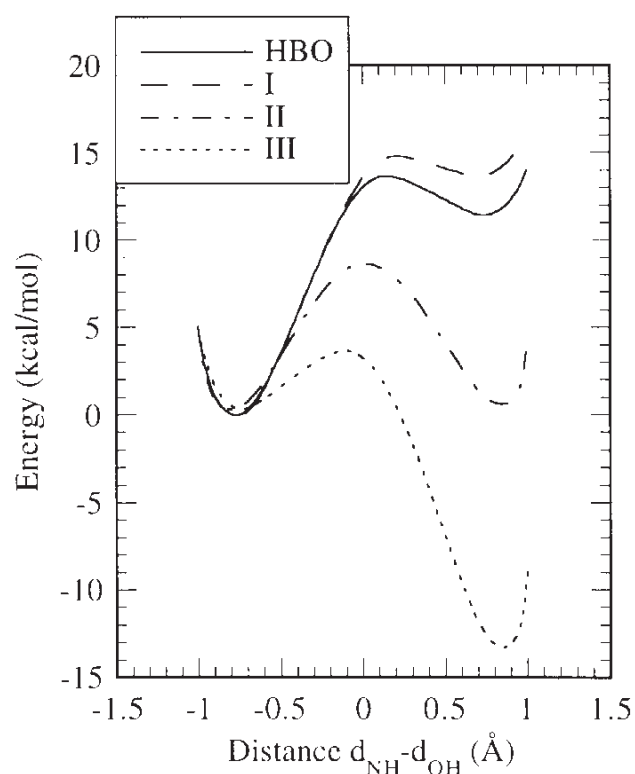
Таблиця 1.1

Відносні енергії та геометричні параметри водневого зв'язку для різних структур молекули НВО в основному та збудженому станах [9]

Структура молекули	Відносна енергія, Ккал/моль	Геометричні параметри, Å		
		$d(\text{OH})$	$d(\text{NH})$	$d(\text{NO})$
Енольна (N)	0,0	0,980	1,843	2,671
Кето (T)	11,20	1.338	1,018	2,552
Енольна (N*)	7,25	0.996	1,751	2,616
Кето (T*)	0,0	1,189	1,010	2,611



а)



б)

Рис. 1.6. Діаграма розрахованих перерізів поверхні потенціальної енергії вздовж координати перенесення протона в основному (а) та збудженому (б) електронному стані молекули НВО та деяких її похідних [9]

Розрахунки показують (див. табл. 1.1), що відносна стабільність структур молекули НВО в збудженому стані інвертована відносно її основного стану. Так,

різниця енергій між енольною та кето-формами в збудженому стані складає 7,25 ккал/моль, що робить кето-форму більш стабільною, а висота енергетичного бар'єру для внутрішньомолекулярного перенесення протона в цьому випадку дорівнює лише 3,73 ккал/моль. Залежність потенціальної енергії молекули від довжини зв'язків NH та OH підтверджує співвідношення енергії енольної та кето-структур і наявність бар'єрів (див. рис. 1.6). Врахування кореляційної електронної енергії методом теорії збурень MP2 усуває енергетичний бар'єр для зворотнього перенесення протона в основному стані [10].

Довжини хвиль, що відповідають переходам до перших трьох синглетних збуджених станів різних енольних та кето-форм молекули НВО, були розраховані напівемпіричним методом у π -електронному наближенні (табл. 1.2) та демонструють добре узгодження з положенням смуг спектрів поглинання та люмінесценції, виміряних для розчинів [17].

Таблиця 1.2

Результати напівемпіричних розрахунків перших трьох синглетних збуджених станів S_1 , S_2 , S_3 для різних структур молекули НВО [17]

Структура молекули НВО	Довжини хвиль переходів, нм (сили осциляторів)		
	S_0 - S_1	S_0 - S_2	S_0 - S_3
О-Н...N енол	333 (0,72)	292 (0,08)	278 (0,05)
О-Н...О енол	312 (0,98)	285 (0,04)	278 (0,05)
N-Н...О кето	452 (0,60)	303 (0,22)	301 (0,11)

Спектри люмінесценції НВО в кристалічному стані були виміряні в роботах [28,30]. Вони досить суттєво відрізняються від молекулярних спектрів у розчинах. У роботі [28] знайдено, що спектр полікристалічного НВО складається з двох слабкоструктурованих смуг: інтенсивної довгохвильової з максимумом поблизу 495 нм та слабкої з максимумом поблизу 390 нм. У роботі [30] показано наявність тільки однієї структурованої смуги з максимумом поблизу 500 нм (рис.1.7). Природа компонент такого спектру в роботі [30] не була розглянута. Квантовий вихід

флуоресценції НВО в кристалічному стані складає приблизно 0.4 [30], що є близьким до квантового виходу для відповідної смуги молекулярної флуоресценції при низьких температурах [1].

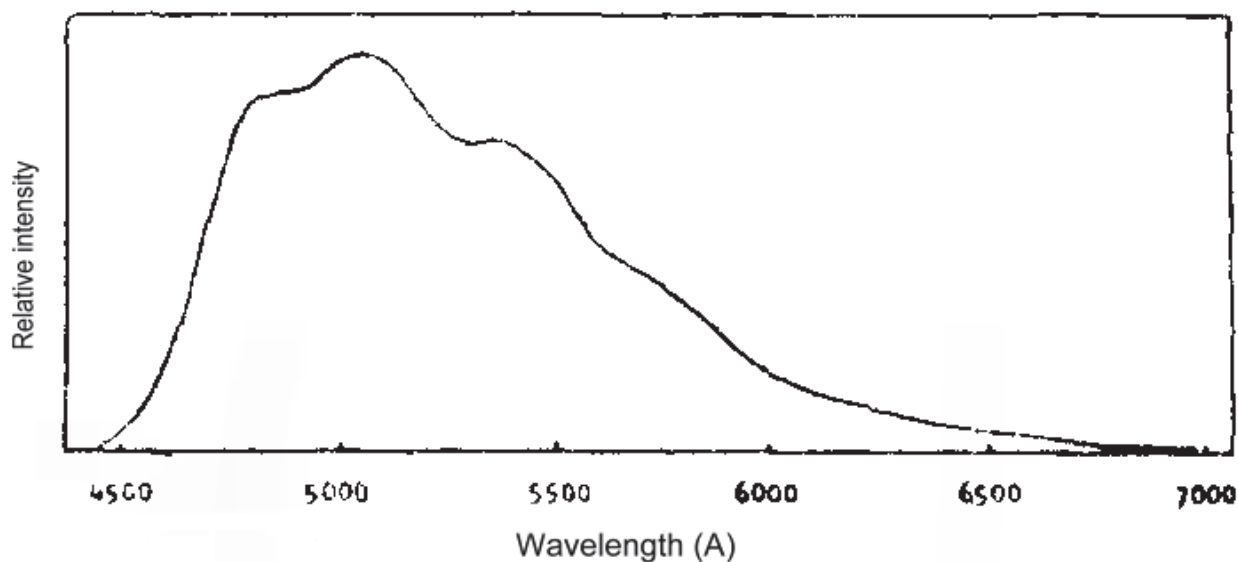


Рис 1.7. Спектри люмінесценції 2-(2'-гідроксифеніл)бензоксазолу (НВО) у твердому фазовому стані [30]

Спектри флуоресценції ВВНҚ в неполярних розчинниках також містять дві смуги випромінювання: «блакитну» з максимумом поблизу 2,60 еВ, що демонструє звичайний стоксів зсув, та «червону» з аномально великим стоксовим зсувом та максимумом поблизу 2,12 еВ [24,27]. В роботі [27] було досліджено температурну залежність квантового виходу флуоресценції ВВНҚ для «блакитної» та «червоної» смуг у діапазоні нижче 100 К. Короткохвильове випромінювання було віднесено до переходу молекули в своїй енольній формі зі збудженого стану в основний, довгохвильове випромінювання – до переходу молекули в кето-формі, яка утворюється в збудженому стані внаслідок перенесення протона і вже після цього релаксацією до основного стану. Було встановлено, що нижче 20 К квантові виходи «блакитної» та «червоної» флуоресценції є однаковими та не залежать від температури. Абсолютне значення квантового виходу «червоної» флуоресценції у цьому діапазоні температур майже в 30 разів перевищує аналогічне значення для «блакитної» флуоресценції. При підвищенні температури квантовий вихід

«червоної» флуоресценції» збільшується, а «блакитної» – зменшується. За температури близько 100 К значення квантового виходу досягають своїх максимального і мінімального значень відповідно. Така температурна залежність величини квантового виходу була інтерпретована як прояв існування енергетичного бар'єру між енольною та кето-структурами в збудженому стані та тунелювання протона. Таке припущення підтверджується результатами роботи [27], згідно до яких величина потенціального бар'єру для внутрішньомолекулярного фотоперенесення протона в BBHQ складає 121 см^{-1} . На відміну від НВО, різниця між енергіями енольної та кето-структури в збудженому стані є невеликою та оцінюється як 0,5 ккал/моль у 3-метілпентані [27]. Квантовий вихід для смуги флуоресценцій з великим стоксовим зсувом змінюється від 0,036 при 293 К до 0,29 при 143 К [1].

Безвипромінювальний процес з величиною енергії активації, подібною до значення, знайденого для НВО (близько 0,15 еВ), був виявлений для BBHQ в розчині [24] і надзвукових струменях [25], але для пояснення спостережень було запропоновано розпад збудженого стану енольної, а не кето-структури, як у випадку НВО [24].

Час життя збуджених станів, що зумовлюють появу «блакитної» F1 та «червоної» F2 смуг випромінювання, був виміряний у діапазоні температур 293–100 К у роботі [24]. Було встановлено, що час життя є майже однаковим для обох смуг: $\tau_{F1}=0,7 \text{ нс}$ та $\tau_{F2}=0,8 \text{ нс}$ при 293 К; $\tau_{F1}=3,9 \text{ нс}$ та $\tau_{F2}=4,0 \text{ нс}$ при 193 К. У діапазоні 90–4,9 К час затухання «червоної» флуоресценції дорівнює 6,3 нс і не залежить від температури [27].

Для полярних розчинників рівність часів життя для «блакитної» та «червоної» смуг не зберігається. У суміші н-гептан/пропанол-2 та н-гептан/бутиронітрил при збільшенні концентрації полярного розчинника відносна інтенсивність «блакитної» смуги зменшується. Цей ефект був детально досліджений для монометокси-похідної BBHQ, внаслідок порівняно високої інтенсивності «блакитної» смуги та довгих часів життя флуоресценції. Час життя «блакитної» флуоресценції та її відносна інтенсивність зменшується під час збільшення частки полярної компоненти

в розчиннику. «Червона» смуга при цьому зазнає зсуву в область менших енергій та стає більш інтенсивною.

Для інтерпретації температурної залежності інтенсивності флуоресценції та впливу розчинника в роботі [24] була запропонована наступна схема енергетичної структури молекули BBHQ (рис. 1.8):

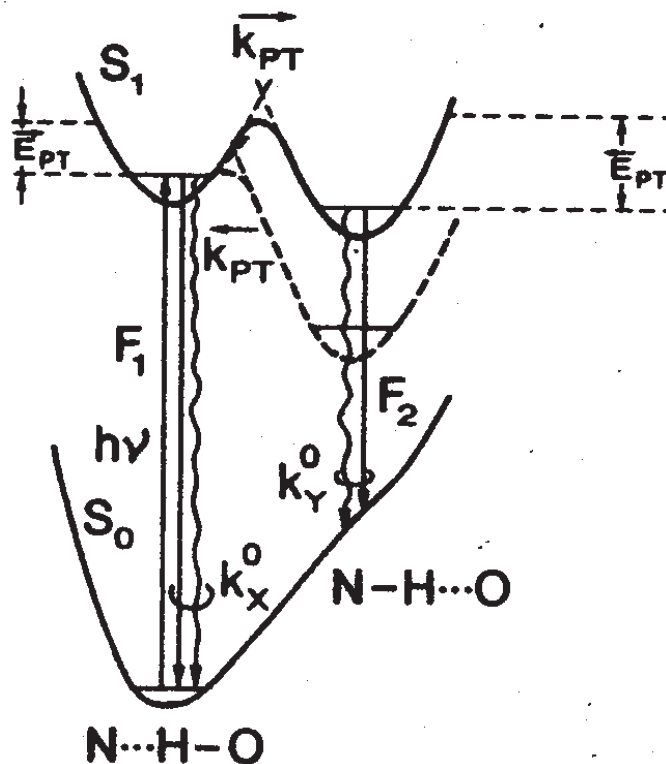


Рис 1.8. Кінетична схема заселення та депопуляції енольної N...H-O та кето- N-H...O форм. Зміна поверхні потенціальної енергії молекули BBHQ при збільшенні полярності розчинника показана пунктирною лінією [24]

Теоретичні розрахунки електронної енергії молекули BBHQ з використанням напівемпіричних методів передбачають існування двох мінімумів поверхні потенціальної енергії в першому збудженому стані та неплоску (скручену) структуру кето-таутомера, подібну до структури, отриманої для HBO за допомогою методу MNDO/H [26,31]. Теоретичні результати, отримані останнім часом за допомогою методів TDDFT з урахуванням взаємодії з оточуючим середовищем передбачають близькість енергії енольної та кето-структур у збудженому стані, а також зміну їх співвідношення при зміні діелектричної проникності середовища

[32]. Результат розрахунків збудженого стану, отримані методом TDDFT, демонструють добре узгодження з відношенням інтенсивностей «блакитної» та «червоної» смуг флуоресценції, яке спостерігається експериментально.

Спектр люмінесценції BVHQ у твердому фазовому стані був виміряний у роботі [33] при збудженні в діапазоні 320–460 нм. Він демонструє досить широку асиметричну смугу в жовто-червоній області видимого діапазону з інтенсивним крилом до 1000 нм (рис. 1.9). Наявність чи відсутність короткохвильової смуги в спектрі люмінесценції, обумовленої переходом зі збудженого стану енольної структури, не з'ясовано до теперішнього часу для кристалічного BVHQ.

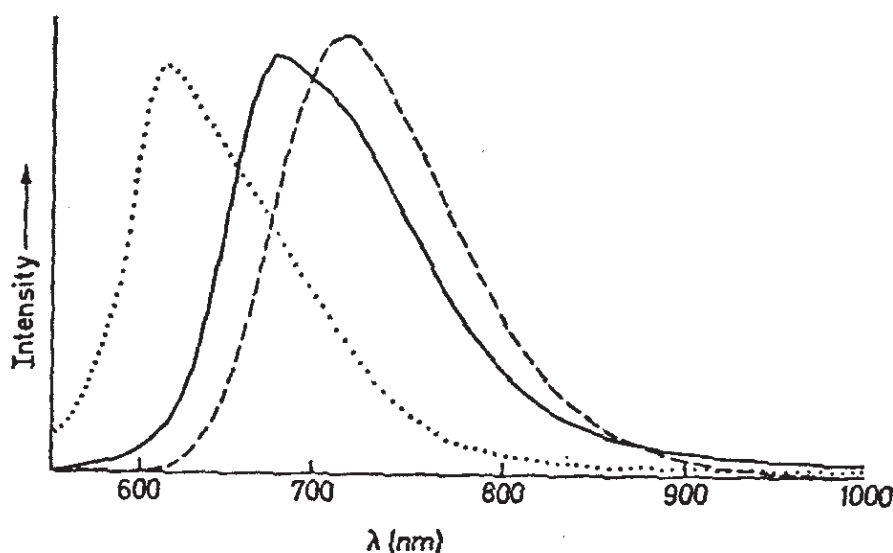


Рис. 1.9. Спектри люмінесценції 2,5-біс-(2-бензотіазоліл)гідрокінону (—) (BVHT), 2,5-біс-(2-бензімідазоліл)гідрокінону (-----) (BVHI) та 2,5-біс-(2-бензоксазоліл)гідрокінону (.....) (BVHQ) [33]

Молекулярні спектри електронних станів DBP є набагато менш дослідженими ніж спектри НВО та BVHQ. У спектрі поглинання DBP, розчиненого в 3-метилпентані, спостерігаються чотири смуги з максимумами при значеннях хвильового числа 27060, 28460, 30770 та 32100 cm^{-1} . У спектрі люмінесценції спостерігається інтенсивна слабкоструктурована широка смуга з максимумом при 20000 cm^{-1} , а також структурована слабка смуга з найбільшим максимумом при 24950 cm^{-1} [15]. У полімерній матриці спостерігаються також дві смуги

люмінесценції, але короткохвильова смуга є неструктурованою та її відносна інтенсивність зростає при збільшенні концентрації DBP з 0,01% до 1 % [34]. На основі розбіжності спектрів збудження для смуг з нормальним та аномально великим стоксовим зсувом було зроблено висновок, що короткохвильова смуга обумовлена переходами в структурі, яка не може демонструвати фотоперенесення протона. У спектрі молекул DBP, ізольованих в надзвукових молекулярних струменях, спостерігається тільки флуоресценція з великим стоксовим зсувом, яка обумовлена переходами зі збудженого стану кето-структури [15].

1.3. Спектри коливальних станів

Крім електронного спектру молекул бензоксазолів, особливості якого зумовлені явищем перенесення протона, були також досліджені коливальні спектри цих сполук, зокрема, проявлення коливальних станів у спектрах поглинання, флуоресценції та збудження флуоресценції.

Дослідження коливального спектру молекули НВО в розчинах було проведено як в основному [35–37], за допомогою спектроскопії резонансного комбінаційного розсіяння (КР) світла та інфрачервоного (ІЧ) поглинання, так і в збудженому стані [35] за допомогою спектроскопії резонансного КР з часовим розділенням. Було встановлено, що спектр резонансного КР збудженого стану суттєво відрізняється як за частотами, так і за відносною інтенсивністю смуг від спектру основного стану. Зокрема, у спектрі збудженого стану спостерігаються інтенсивні смуги з частотами 1564 та 1596 cm^{-1} [35]. Ці смуги віднесені на підставі квантовохімічних розрахунків та відсутності ізотопного зсуву при дейтеруванні до коливань за участі деформаційного коливання зв'язку N-H та валентного коливання зв'язку C=O в кето-структурі. У той же час відмічено, що наростання та спадання смуг КР кето-структури в збудженому стані узгоджується з часом перехідного поглинання. Таке узгодження вказує на відсутність надлишку коливальної енергії при утворенні кето-структури внаслідок перенесення протона.

Дослідження ІЧ спектрів поглинання НВО для молекул, ізольованих в аргонній матриці, та кристалічного стану в KBr виявляє широку смугу в діапазоні $3250\text{--}3050\text{ см}^{-1}$ (з максимумом при 3090 см^{-1}) [3], форма та положення якої є типовими для систем з водневим зв'язком середньої сили. Ця смуга була віднесена авторами [3] до валентного коливання зв'язку ОН. Наявність такої широкої смуги з великою кількістю максимумів обумовлено ангармонічною взаємодією валентного коливання ОН з низькочастотними коливаннями, що змінюють відстань між атомами, які утворюють водневий зв'язок. Також є можливим резонанс Фермі валентного коливання ОН із комбінацією внутрішніх та низькочастотних мод водневого зв'язку. У порівнянні зі спектром конденсованої фази, ІЧ спектр молекул у матриці не містить в діапазоні $3200\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ жодної вузької смуги. Вімінність між ІЧ спектрами молекул у матриці та кристалічного зразка, які спостерігалися в діапазоні деформаційних та валентних коливань О-Н, було інтерпретовано як прояв наявності двох енольних структур із внутрішньомолекулярними водневими зв'язками ОН...N та ОН...О в кристалі [3,38]. Низькочастотні коливання, що змінюють відстань між атомами нітрогену та кисню, розглядаються як такі, що визначають динаміку фотоперенесення протона [36,20].

Напівемпіричні розрахунки нормальних коливань молекули НВО передбачають, що існують три позаплощинні коливання з частотами нижче 100 см^{-1} [4]. Площинне деформаційне коливання з найменшою частотою (146 см^{-1}), яке зумовлене рухом бензоксазольного та фенольного фрагментів один проти одного, проявляється у вигляді вібронної структури (147 см^{-1}) у спектрі збудження флуоресценції. Розраховані частоти інших подібних деформаційних коливань дорівнюють 306 та 384 см^{-1} , а прогнозоване значення частоти валентного коливання О-Н складає 2431 см^{-1} .

У спектрі збудження флуоресценції НВО, крім низькочастотної вібронної структури, зазначеної вище, спостерігається також високочастотна структура з частотою 1400 см^{-1} , яка віднесена до зміни довжини зв'язків О-С та С-С [4]. Коливальні стани енольної форми VBNQ, що виявляються в спектрах збудження

флуоресценції, були також досліджені як експериментально, так і за допомогою напівемпіричних розрахунків [26].

1.5. Перспективи практичного використання речовин із внутрішньомолекулярним фотоперенесенням протона

Матеріали, що використовують фотоперенесення протона, були досліджені з точки зору практичного використання в якості флуоресцентних сенсорів, активних середовищ для лазерів, оптичної пам'яті, органічних світлодіодів [39]. Для ряду тетрафенілімідазолів із внутрішньомолекулярним фотоперенесенням протона було отримано підсилення лазерного випромінювання в монокристалі [40]. НВО в розчині було випробувано в якості середовища для оптичного затвора та дефлектора [41], флуоресцентного сенсора для визначення іонів літію [42], температурного сенсора [43].

Для НВО в неполярних розчинниках було встановлено можливість підсилення світла за умови накачки лазерним випромінюванням на підставі вимірювань спектру пропускання з часовим розділенням [44]. У випадку, коли імпульси накачки та пробні імпульси надходили до зразка одночасно, мало місце сильне поглинання з максимумом приблизно при 390 нм та від'ємне поглинання (підсилення) в спектральному діапазоні, який відповідає флуоресценції кето-структури молекули. У випадку, коли пробний імпульс надходив до об'єкта досліджень із затримкою 15 нс, крива пропускання відтворювала спектр пропускання для збуджень з довгим часом життя і демонструє максимум при 420 нм. Підсилення світла було досягнуто для концентрованого розчину НВО в кюветі довжиною 1 см під час поздовжньої накачки за допомогою азотного лазера з імпульсною потужністю 300 кВт. Лазерна ефективність збільшувалася при зниженні температури, що узгоджується із зростанням квантового виходу флуоресценції НВО.

Для сполуки ВВНҚ була також встановлена можливість підсилення світла в спектральній області флуоресценції з аномально великим стоксовим зсувом. Однак,

широке застосування VBNQ у якості активного середовища для лазера на барвниках ускладнено досить низькою розчинністю цієї речовини [44].

Висновки до розділу 1

Розгляд результатів експериментальних та теоретичних досліджень властивостей речовин із внутрішньомолекулярним фотоперенесенням протона дозволяє зробити наступні висновки.

1. Молекулярні системи, що виявляють реакцію фотоперенесення протона є перспективними для практичних застосувань, насамперед, в нелінійній оптиці та у якості активних середовищ лазерів. Серед речовин із внутрішньомолекулярним перенесенням протона виділяються фотореактивні речовини родини бензоксазолів (2-(2'-гідроксифеніл)бензоксазол (HBO), 2,5-ді-(2-бензоксазоліл)фенол (DBP) та 2,5-біс(2-бензоксазоліл)гідрохінон (VBNQ)), які характеризуються наявністю спільних мотивів структури, проте значно відрізняються динамікою реакції перенесення протона.

2. Більшість експериментальних робіт у цій області сконцентовано на фотофізиці та спектроскопії ізольованих молекул таких бензоксазолів у низькотемпературних матрицях інертних газів та надзвукових струменях, а також речовин, розчинених у різноманітних розчинниках. У той же час властивості та енергетичні стани фотореактивних речовин, молекули яких містять бензоксазольні фрагменти, у твердому фазовому стані систематично не були досліджені.

3. Теоретичні дослідження були проведені для ізольованих молекул головним чином з використанням напівемпіричних та *ab initio* методів, що не враховують кореляцію електронів.

Метою даного дослідження є виявлення закономірностей впливу міжмолекулярної взаємодії та розупорядкованості кристалічної структури на електронні та коливальні енергетичні стани фотореактивних речовин

2-(2'-гідроксифеніл)бензоксазолу (HBO),

2,5-ді-(2-бензоксазоліл)фенолу (DBP) та

2,5-біс(2-бензоксазоліл)гідрохінону (VBNQ)

у твердому фазовому стані.

Для досягнення поставленої мети було необхідно вирішити такі задачі:

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

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ТЕОРЕТИЧНИХ РОЗРАХУНКІВ

2.1. Методика спектроскопічних досліджень

Зразки речовин НВО та ВВНҚ були люб'язно надані професором Анджеєм Мордзінським та професором Ганною Грабовською (Інститут фізичної хімії Польської Академії наук, Варшава, Польща), DBP – професором Джоелом Кауфманом (Університет наук, Філадельфія, США). Кристалічні порошки були одержані шляхом випаровування розчину в CCl_4 при кімнатній температурі. Для спектроскопічних досліджень розчинів також був використаний CCl_4 в якості розчинника. Чистота CCl_4 була «спектрально чистий» без додаткового очищення.

ІЧ спектри поглинання були виміряні за допомогою фур'є-спектрометра Nicolet SX 170 зі спектральним розділенням 2 см^{-1} в діапазоні $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Спектри поглинання у видимому та ультрафіолетовому діапазоні були виміряні на спектрофотометрі Shimadzu UV-3100 зі спектральним розділенням 1 нм . Усі вимірювання здійснювались у таблетках KBr при температурі 293 К .

Спектри флуоресценції були виміряні на спектрофлуориметрі конструкції доцента Я. Ясного (Інститут фізичної хімії Польської Академії наук, Варшава, Польща) [45]. Схема спектрофлуориметра показана на рис 2.1. У монохроматорі з дифракційними решітками були використані голографічні решітки з 1200 штрихами на 1 мм у діапазоні $350\text{--}800 \text{ нм}$. Спектральне розділення складало 4 нм . Полікристалічні зразки розміщувались у плоскопаралельній кварцовій кюветі, вимірювання були проведені в 90° геометрії на відбиття при температурі 300 К . Спектри флуоресценції були коректовані на пропускання монохроматора та чутливість реєструючої системи.

Неполяризовані спектри КР вимірювались на лазерному спектрометрі в геометрії на відбиття при температурі $T=293 \text{ К}$. Схема лазерного спектрометра показана на рис 2.2. Збудження здійснювалося випромінюванням другої гармоніки YAG:Nd³⁺ лазера ЛТІ-701, що працює в режимі модуляції добротності. Частота

повторення імпульсів генерації складала 8 кГц при тривалості імпульсу 10^{-6} – 10^{-7} с. Середня потужність збуджуючого випромінювання була 200 мВт. У якості спектрального приладу використовувався подвійний монохроматор спектрометра ДФС-12. Спектральне розділення складало 4 см^{-1} , точність установки хвильового числа $\pm 2\text{ см}^{-1}$. Реєстрація корисного сигналу з охолоджуваного фотопомножувача ФЕУ-79 здійснювалася в режимі рахунку фотонів з накопиченням. Виміри проводилися на монокристалічних зразках НВО з природним огранюванням без додаткового оптичного полірування і характерними розмірами $2,0\text{ мм} \times 1,0\text{ мм} \times 0,5\text{ мм}$. Неполаризовані спектри КР були виміряні в геометрії на відбиття в діапазоні температур 293–393 К. Монокристал НВО знаходився в печі опору, температура зразка вимірювалася термопарою хромель-копель з точністю $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

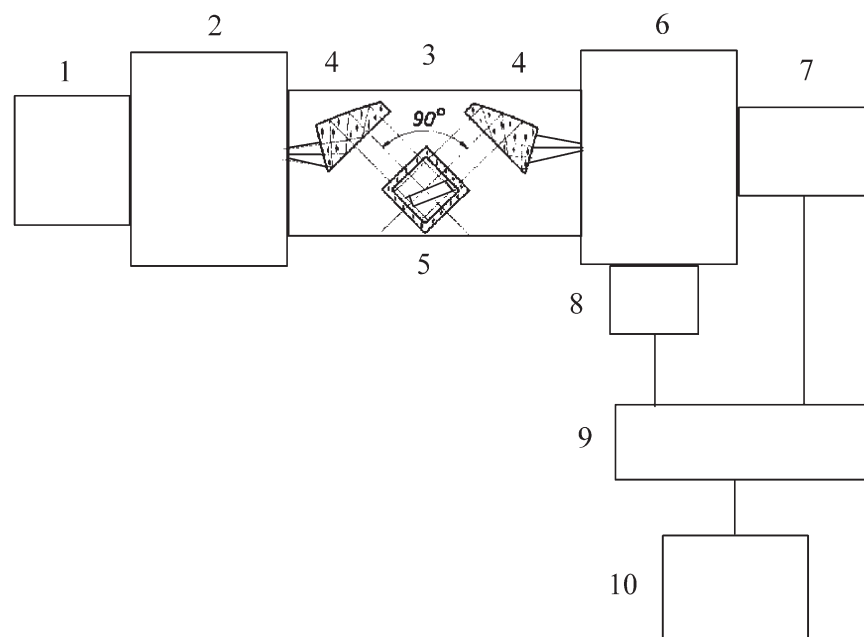


Рис. 2.1. Схема спектрофлуориметра: 1 – ксенонова лампа; 2 – подвійний призмний монохроматор; 3 – камера для зразків; 4 – призми; 5 – кварцова кювета з досліджуваної речовиною; 6 – подвійний дифракційний монохроматор; 7 – фотопомножувач ФЕУ-79 з охолоджувальним пристроєм; 8 – кроковий двигун; 9 – пристрій реєстрації та керування кроковим двигуном; 10 – комп'ютер

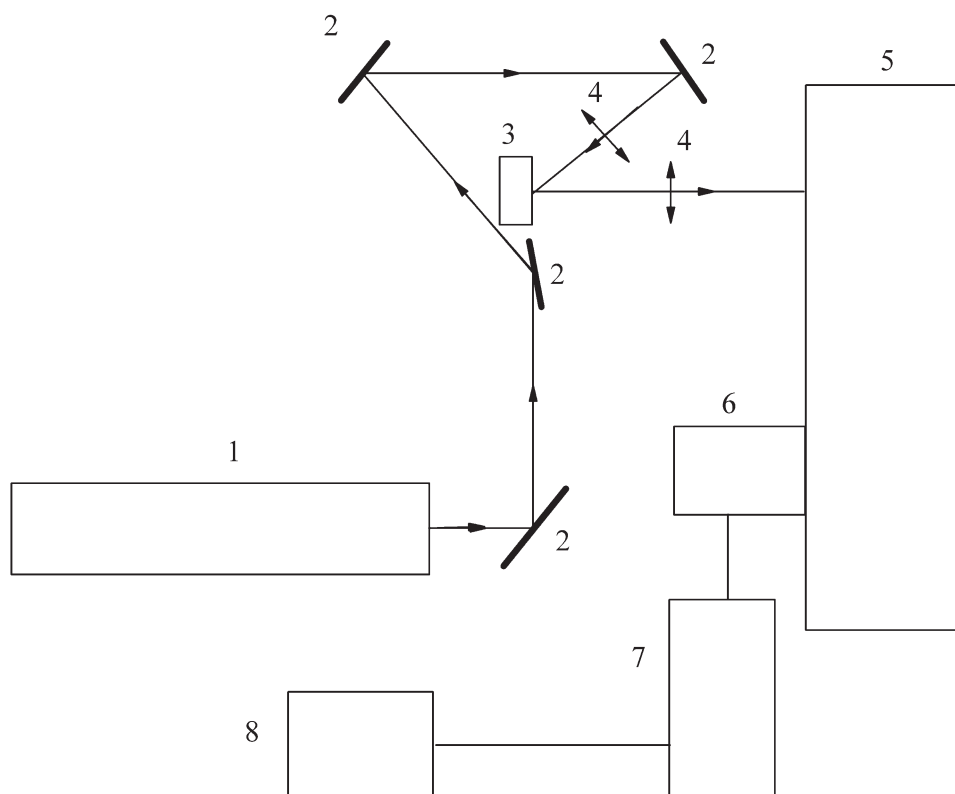


Рис. 2.2. Схема обладнання для вимірювання спектрів КР: 1 – лазер ЛТІ-701; 2 – дзеркала; 3 – зразок; 4 – лінзи; 5 – подвійний дифракційний монохроматор ДФС-12; 6 – фотопомножувач ФЕУ-79 з охолоджувальним пристроєм; 7 – пристрій реєстрації; 8 – комп’ютер

2.2. Методи розрахунків спектрів електронних та коливальних станів

2.2.1. Теорія функціоналу електронної густини

Для розрахунку структури, спектрів електронних та коливальних станів і деяких властивостей ізольованих молекул та молекулярних кластерів використовувалися методи теорії функціоналу густини (DFT) та нестационарної теорії функціоналу густини (TDDFT), імплементовані в програмних пакетах GAUSSIAN03 [46], GAMESS [47,48] та ORCA [49].

У методах DFT енергія основного стану багатоелектронної квантової системи є функціоналом електронної густини $E_{\text{total}}[\rho]$, і енергія буде мінімальною, якщо ρ є точною електронною густиною основного стану (теорема Хоенберга-Кона). Енергія орбіталей φ_i може бути знайдена з одноелектронного рівняння Кона-Шема [50]

$$h_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}),$$

$$h_i^{KS}(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) + \sum_n^K \frac{Z_n}{|\vec{R} - \vec{r}_i|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC}(\vec{r}_i), \quad (2.1)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i [\varphi_i(\vec{r})]^2$$

методом самоузгодженого поля. У цьому рівнянні

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}(\rho)}{\delta \rho} - \text{обмінно-кореляційний потенціал,}$$

де $E_{XC}(\rho)$ – обмінно-кореляційна енергія, яка є сумою обмінної $E_X(\rho)$ та кореляційної $E_C(\rho)$ енергії.

Для розрахунків був обраний найбільш поширений гібридний функціонал B3LYP [51], у якому

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LSDA} + aE_X^{HF} + bE_X^{B88} + (1-c)E_C^{LSDA} + cE_C^{LYP}, \quad (2.2)$$

де E_X^{LSDA} – функціонал обмінної енергії в наближенні локальної спінової густини;

E_X^{HF} – обмінна енергія Хартрі-Фока;

E_C^{LSDA} – функціонал кореляційної енергії в наближенні локальної спінової густини, який виражений за допомогою наближеного функціоналу Вудро-Воско-Ньюсе (VWN) [52];

E_C^{LYP} – функціонал кореляційної енергії Лі-Янга-Пара [53].

Функціонал B3LYP містить підгоночні параметри (зокрема a,b,c), які були підібрані за результатами апроксимації результатів неемпіричних розрахунків для благородних газів, та даних для енергії атомізації, потенціалів іонізації, спорідненості до протона для досить великого набору молекул, а також енергії деяких атомів.

Незважаючи на те, що функціонал B3LYP містить підгоночні параметри, він демонструє одне з найкращих загальних узгоджень з експериментальними значеннями величин, що описують властивості різних органічних речовин. Недоліком B3LYP є недостатня точність опису слабкої взаємодії, такої як водневий зв'язок та, як для більшості методів DFT, відсутність дисперсійної взаємодії, що є важливим для опису молекулярних кристалів [50]. Оскільки притягання молекул значною мірою обумовлено саме дисперсійної взаємодією то використання функціоналу B3LYP для розрахунків структури та коливань кластерів та кристалів у деяких випадках є взагалі неприйнятним та потребує введення корекції енергії за допомогою емпіричних потенціалів. Для обчислення електронних спектрів та структури в збудженому стані був використаний набір базисних функцій 6-31G(d,p), для розрахунку коливального спектру – 6-31++G(d,p). Було встановлено, що у випадку сполук, досліджуваних у даній роботі, додавання дифузних функцій до базисного набору незначно змінює відносну величину розрахованої енергії

електронних станів. Частоти коливань та інтенсивності полос інфрачервоного спектру поглинання були розраховані в гармонічному наближенні.

Розрахунки з використанням методів TDDFT електронних спектрів поглинання ряду бензозолів, які включають до себе НВО [54], демонструє добре узгодження розрахованого спектру поглинання і довжини хвилі флуоресценції з експериментальними значеннями. Однак, у роботі [54] розрахунок структури молекул у збудженому стані, необхідний для коректного обчислення переходів, що відповідають флуоресценції, не проводився. Важливим недоліком TDDFT розрахунків з використанням функціоналу B3LYP є те, що вони суттєво занижують значення енергії збудженого стану у випадку, якщо цей збуджений стан є станом зі значним вкладом перенесення електронного заряду [50]. Тому були також проведені розрахунки з використанням функціоналу з розділеним діапазоном відстані CAM-B3LYP, у якому на великих відстанях використовується тільки вираз для обмінної енергії Хартрі-Фока [55].

Для розрахунків структури та коливань кристалічної решітки використовувався програмний пакет DFTB+ [56], який імплементує метод функціоналу густини в наближенні сильного зв'язку (DFTB). У методі DFTB замість пошуку електронної густини, яка мінімізує енергію квантової системи, припускають наявність референсної електронної густини $\rho^0(\vec{r})$, поблизу якої є малі відхилення $\delta\rho^0(\vec{r})$. Електронна густина і потенціали записують у вигляді суперпозиції електронної густини та потенціалів атомів, багатоцентрові члени потенціала сумують з енергією відштовхування ядер та представляють у вигляді парних відштовхувальних потенціалів. Орбіталі Кона-Шема розкладають у базисному наборі орбіталей нейтральних атомів, гамільтоніан і матриця перекриття містять тільки одно- та двоцентрові вклади, що дозволяє виразити їх як функції від відстані між парами атомів. Це дозволяє заздалегідь обчислити та табулювати відповідні інтеграли, що значно прискорює обчислення [57–59].

Для обчислень був обраний метод DFTB3 [60,61], який використовує розклад енергії до третього порядку відносно флуктуації електронної густини та похідні

Хабарда, отримані в роботі [62] за допомогою DFT розрахунків з використанням функціоналу PBE.

Слабка взаємодія Ван-дер-Ваальса була врахована включенням потенціалу Ленарда-Джонса для парної взаємодії атомів [63]:

$$U_{ij}(r) = d_{ij} \left[-2 \left(\frac{r_{ij}}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_{ij}}{r} \right)^{12} \right]. \quad (2.3)$$

Параметри d_{ij} (глибина потенціальної ями) та r_{ij} (довжина зв'язку Ван-дер-Ваальса) визначаються як середнє геометричне значення параметрів для атомів

$$d_{ij} = \sqrt{d_i d_j} \quad (2.4)$$

$$r_{ij} = \sqrt{r_i r_j}$$

Параметри d_i та r_i для атомів були взяті згідно набору параметрів UFF (універсальне силове поле) [62].

Для інтегрування за точками зони Бріллюена був обраний метод зведення суперкомірки [64] для суперкомірки, яка складається з $3 \times 3 \times 3$ елементарних комірок. Збільшення суперкомірки до $5 \times 5 \times 5$ та $7 \times 7 \times 7$ елементарних комірок незначно впливає на величини отриманих частот решіткових фононів для центру зони Бріллюена.

Розрахунки частот та форм зовнішніх коливань молекулярних кристалів були також виконані в рамках моделі жорстких молекул методами молекулярної механіки, реалізованими в програмному пакеті DMAREL [65–67] з використанням потенціалу парної атом-атомної взаємодії у вигляді

$$U_{rep-disp,MN} = \sum A_{ik} \exp(-B_{ik} R_{ik}) - \frac{C_{ik}}{R_{ik}^6}. \quad (2.5)$$

Для опису електростатичної взаємодії була використана модель розповсюджених мультиполів. У моделі розповсюджених мультиполів електростатичне поле молекули представляють у вигляді поля мультиполів, розташованих у місцях знаходження ядер та в деяких визначених точках структури. Мультипольний розклад було виконано з використанням програми GDMA [68] до гексадекапольних моментів відносно точок, де розташовані ядра, та електронної густини, отриманої з *ab initio* розрахунків методом MP2 та базисного набору 6-31G(d,p). Параметри парної атом-атомної взаємодії були взяті з набору параметрів FIT [67].

2.2.2. Модель орієнтованого газу для коливань молекулярних кристалів

У молекулярних кристалах сили міжмолекулярної взаємодії є більш слабкими в порівнянні з внутрішньомолекулярними, і тому можливе розділення коливань на зовнішні та внутрішні. Тоді зміщення атома p можна записати у вигляді

$$\xi_{p\alpha} = \xi_{p\alpha}^{(in)} + \xi_{p\alpha}^{(ex)}, \quad (2.6)$$

де $\xi_{p\alpha}^{(in)}$ – зміщення атома p в деформованій молекулі;

$\xi_{p\alpha}^{(ex)}$ – зміщення атома p у випадку, якщо жорстка молекула рухається як одне ціле;

$\alpha = x, y, z$.

Для опису коливань молекули за допомогою зовнішніх та внутрішніх координат мають виконуватись умови [69]:

$$\sum_{p\alpha} m_p \xi_{p\alpha}^{(in)} = 0 \quad (2.7)$$

$$\sum_p m_p [\vec{X}_p^{(0)} \vec{\xi}_p^{(in)}] = 0 \quad (2.8)$$

де m_p – маса атома p ; $\vec{X}_p^{(0)}$ – рівноважні координати атомів.

Перша умова означає, що зміщення $\xi_{p\alpha}^{(in)}$ встановлюються в системі центру мас молекули. Друга умова задовольняється наближено з точністю до членів другого порядку та означає, що при нескінченно малих значеннях деформації молекули не виникає сумарного моменту імпульсу.

У якості зовнішніх координат можна обрати зміщення центру мас молекули t_α^k як трансляційні узагальнені координати та кути поворотів відносно головних осей тензора моменту інерції молекули θ_β^k як узагальнені обертальні координати. У цьому випадку при розкладі матриці повороту в ряд Тейлора до членів другого порядку за кутами поворотів зміщення атомів у декартових координатах $\xi_{p\alpha}^k$ і узагальнені координати будуть пов'язані співвідношенням [69]:

$$\xi_{p\alpha}^k = \sum_{\beta=1}^3 \Lambda_{\alpha\beta}^k \left[t_\beta^k + \sum_{\rho=1}^3 R_{\beta\rho}^p \theta_\rho^k + \sum_{\rho,\sigma=1}^3 P_{\beta\gamma}^p \theta_\rho^k \theta_\sigma^k \right] + \sum_{\mu=1}^{3N-6} h_{p\alpha\mu}^k q_{\mu in}^k, \quad (2.9)$$

де $R_{\beta\rho}^p$ – елементи матриці

$$R^p = \begin{pmatrix} 0 & w_p & -v_p \\ -w_p & 0 & u_p \\ v_p & -u_p & 0 \end{pmatrix}; \quad (2.10)$$

u_p, v_p, w_p – рівноважні координати атомів у системі головних осей інерції молекули;

$P_{\beta\gamma}^p, \gamma = \rho + 3(\sigma - 1)$ – елементи матриці

$$P^P = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -u_p & 0 & 0 & 0 & -u_p \\ -v_p & u_p & 0 & u_p & 0 & 0 & 0 & 0 & -v_p \\ -w_p & 0 & u_p & 0 & -w_p & v_p & u_p & v_p & 0 \end{pmatrix}; \quad (2.11)$$

$h_{p\alpha\mu}^k$ – елементи матриці, які пов'язують внутрішні координати та зміщення в декартових координатах;

$\beta, \rho = u, v, w$ – індекси координат у системі головних осей інерції;

$\Lambda_{\alpha\beta}^k$ – елементи матриці напрямних косинусів головних осей інерції в декартовій системі координат кристала.

Якщо геометричні параметри молекули в кристалі мало відрізняються від параметрів ізолюваної молекули, то в якості внутрішніх координат можна обрати нормальні координати вільної молекули $Q_{\mu in}^k$. Відхилення геометрії молекули в кристалі від геометрії ізолюваної молекули буде призводити до того, що зміни таких внутрішніх координат при коливаннях не будуть точно задовольняти умовам Екарта (2.8).

Обмежуючись доданками першого порядку за кутами поворотів та використовуючи нормальні координати ізолюваної молекули в якості внутрішніх координат, отримаємо вираз для зміщення атомів у декартових координатах $\xi_{p\alpha}^k$ через узагальнені координати:

$$\xi_{p\alpha}^k = \sum_{\beta=1}^3 \Lambda_{\alpha\beta}^k \left[t_{\beta}^k + \sum_{\rho=1}^3 R_{\beta\rho}^p \theta_{\rho}^k \right] + \frac{1}{\sqrt{m_p}} \sum_{\mu=1}^{3N-6} L_{p\alpha\mu}^k Q_{\mu in}^k, \quad (2.12)$$

де $L_{p\alpha\mu}^k$ – компоненти власного вектора нормальних коливань ізолюваної молекули.

Для решіткових коливань із хвильовим вектором $\mathbf{k}=0$ (Γ -точка зони Бріллюена) зміщення атомів у декартових та узагальнених координатах пов'язані з нормальними координатами фонону Q_j як

$$\begin{aligned}\sqrt{m_p} \xi_{p\alpha}^k &= \sum_j L_{p\alpha j}^k Q_j, \\ \sqrt{M} t_\beta^k &= \sum_j L_{\beta j}^k Q_j, \\ \sqrt{I_\rho} \theta_\rho^k &= \sum_j L_{\rho+3j}^k Q_j, \\ Q_{\mu n}^k &= \sum_j L_{\mu+6j}^k Q_j,\end{aligned}\tag{2.13}$$

де $L_{p\alpha j}^k$ – компонента власного вектора нормальних координат фонона для декартових координат;

M – маса молекули;

I_ρ – головний момент інерції молекули.

Використовуючи співвідношення (2.2), були отримані компоненти власного вектора нормальних координат фонона $L_{\beta j}^k$ для узагальнених координат.

Інтенсивність стоксової компоненти комбінаційного розсіяння світла в гармонічному наближенні для невинродженого нормального коливання дається формулою [69,70]

$$I_{k\gamma\beta} = \text{const} \frac{(\omega_{exc} - \omega_k)^4}{\omega_k} [n(\omega_k) + 1] (R_{k\gamma\beta})^2,\tag{2.14}$$

де ω_{exc} – частота збуджуючого лазерного випромінювання;

$n(\omega_k) + 1 = \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}\right)\right)^{-1}$ – фактор Бозе-Ейнштейна;

ω_k – частота моди k ;

k_B – стала Больцмана;

$\hbar$ – стала Планка;

T – температура;

$R_{k\gamma\beta}$ – елемент тензора комбінаційного розсіювання світла для моди k , поляризації світла, напрямленої вздовж осі координат γ та поляризації падаючого випромінювання вздовж осі координат β .

У випадку полікристалічного зразка інтенсивність усереднюється за всіма можливим орієнтаціями кристала та для 90° і зворотного розсіювання може бути обчислено як [70]:

$$\begin{aligned}
 I_{\parallel k}^{powder} &\sim (\omega_{exc} - \omega_k)^4 \frac{n(\omega_k) + 1}{30\omega_k} \left[10G_k^{(0)} + 4G_k^{(2)} \right]; \\
 I_{\perp k}^{powder} &\sim (\omega_{exc} - \omega_k)^4 \frac{n(\omega_k) + 1}{30\omega_k} \left[5G_k^{(0)} + 3G_k^{(2)} \right]; \\
 I_{totk}^{powder} &= I_{\parallel k}^{powder} + I_{\perp k}^{powder};
 \end{aligned} \tag{2.15}$$

$$\text{де } G_k^{(0)} = \frac{1}{3} (R_{kxx} + R_{kyy} + R_{kzz})^2;$$

$$G_k^{(1)} = \frac{1}{2} \left[(R_{kxy} - R_{kyx})^2 + (R_{kxz} - R_{kzx})^2 + (R_{kyz} - R_{kzy})^2 \right];$$

$$\begin{aligned}
 G_k^{(2)} &= \frac{1}{2} \left[(R_{kxy} + R_{kyx})^2 + (R_{kxz} + R_{kzx})^2 + (R_{kyz} + R_{kzy})^2 \right] + \\
 &+ \frac{1}{3} \left[(R_{kxx} - R_{kyy})^2 + (R_{kxx} - R_{kzz})^2 + (R_{kyy} - R_{kzz})^2 \right].
 \end{aligned}$$

У моделі орієнтованого газу молекулярний кристал розглядається як сукупність молекул, вплив взаємодії між якими на їх оптичні властивості вважається нехтовно малим, тобто тензор поляризованості молекули та його похідні в кристалі вважаються такими, як і для ізольованої молекули. Крім того, у рамках цієї моделі

не розглядається відмінність між локальним і макроскопічним електричним полем. Діелектрична сприйнятливість елементарної комірки в моделі орієнтованого газу має вигляд [69]

$$\chi = \frac{1}{V} \sum_{k=1}^Z \alpha^{(k)}, \quad (2.16)$$

де $\alpha^{(k)}$ – тензор поляризованості молекули,

V – об'єм елементарної комірки.

Тоді тензор комбінаційного розсіяння елементарної комірки

$$P_n = \frac{1}{V} \sum_{k=1}^Z \frac{\partial \alpha^{(k)}}{\partial Q_n}, \quad (2.17)$$

де $\alpha^{(k)}$ – тензор поляризованості молекули k в нерухомій системі координат кристала; Z – число молекул в елементарній комірці.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha^{(k)}}{\partial Q_n} &= \sum_{\beta=1}^3 \frac{\partial \alpha^{(k)}}{\partial t_{\beta}^k} \frac{\partial t_{\beta}^k}{\partial Q_n} + \sum_{\rho=1}^3 \frac{\partial \alpha^{(k)}}{\partial \theta_{\rho}^k} \frac{\partial \theta_{\rho}^k}{\partial Q_n} + \sum_{\mu=1}^{3N-6} \frac{\partial \alpha^{(k)}}{\partial Q_{\mu n}^k} \frac{\partial Q_{\mu n}^k}{\partial Q_n}; \\ \frac{\partial \alpha^{(k)}}{\partial t_{\beta}^k} &= 0; \\ \frac{\partial \alpha^{(k)}}{\partial \theta_{\rho}^k} &= \hat{\Lambda}^k \hat{C}_{\rho} (\hat{\Lambda}^k)^T; \end{aligned} \quad (2.18)$$

де $\hat{\Lambda}^k$ – матриця напрямних косинусів головних осей інерції молекули k для рівноважного положення атомів;

$$\begin{aligned}
\hat{C}_u &= \begin{pmatrix} 0 & -\alpha_{uw} & \alpha_{uv} \\ -\alpha_{uw} & -2\alpha_{vw} & \alpha_{vv} - \alpha_{ww} \\ \alpha_{uv} & \alpha_{vv} - \alpha_{ww} & -2\alpha_{vw} \end{pmatrix}, \\
\hat{C}_v &= \begin{pmatrix} 2\alpha_{uw} & \alpha_{vw} & \alpha_{ww} - \alpha_{uu} \\ \alpha_{vw} & 0 & -\alpha_{uv} \\ \alpha_{ww} - \alpha_{uu} & -\alpha_{uv} & -2\alpha_{vw} \end{pmatrix}, \\
\hat{C}_w &= \begin{pmatrix} -2\alpha_{uv} & \alpha_{uu} - \alpha_{vv} & -\alpha_{vw} \\ \alpha_{uu} - \alpha_{vv} & 2\alpha_{uv} & \alpha_{uw} \\ -\alpha_{vw} & \alpha_{uw} & 0 \end{pmatrix},
\end{aligned} \tag{2.19}$$

де $\alpha_{\beta\gamma}$ – елементи тензора поляризованості молекули в системі координат головних осей інерції.

$\frac{\partial \alpha^{(k)}}{\partial Q_{\mu n}^k}$ – тензор комбінаційного розсіяння для нормальної моди μ ізольованої молекули.

Тензор комбінаційного розсіяння для нормальної моди ізольованої молекули може бути обчислений через похідні поляризованості по відношенню до дійсних зміщень атомів: [71]:

$$\frac{\partial \alpha^{(k)}}{\partial Q_{\mu n}^k} = \frac{1}{\sqrt{m_\mu}} \sum_{n=1}^{3N} \phi_\mu^n \frac{\partial \alpha^{(k)}}{\partial \xi^n}, \tag{2.20}$$

де m_μ – зведена маса нормальної моди;

ϕ_μ^n – нормовані дійсні зміщення атомів у декартових координатах для нормальної моди μ ізольованої молекули;

$\frac{\partial \alpha^{(k)}}{\partial \xi^n}$ – похідні тензора молекулярної поляризованості по відношенню до дійсних

зміщень атомів у декартових координатах ξ^n ;

N – число атомів у молекулі.

Для оцінки інтенсивності смуг КР були взяті значення поляризованості молекули та її похідних $\frac{\partial \alpha^{(k)}}{\partial \xi^n}$, обчислені за допомогою методу DFT, використовуючи функціонал B3LYP та базис 6-31G(d,p).

Аналогічним чином дипольний момент $\hat{M}$ елементарної комірки в моделі орієнтованого газу може бути представлений як

$$\hat{M} = \frac{1}{V} \sum_{k=1}^Z \hat{\mu}^{(k)}, \quad (2.21)$$

де $\hat{\mu}^{(k)}$ – дипольний момент молекули k .

Слід зазначити, що модель орієнтованого газу для молекулярних кристалів не може бути застосована для аналізу інфрачервоних спектрів поглинання зовнішніх коливань, зокрема, у випадку центросиметричних молекул, дипольний момент яких дорівнює нулю. Тоді, згідно з моделлю орієнтованого газу, інтенсивність інфрачервоних смуг елементарної комірки також буде дорівнювати нулю за умови збереження значень дипольного моменту молекули під час зовнішніх коливань [69].

Для оцінки інтенсивності ІЧ полос для внутрішніх коливань були використані значення похідних дипольного моменту молекули $\frac{\partial \hat{\mu}^{(k)}}{\partial \xi^n}$, обчислені за допомогою методу DFTB.

Для полікристалічного порошку інтенсивність смуги ІЧ поглинання, пов'язаної з коливальною модою m буде пропорційна сумі квадратів відповідних похідних компонент дипольного моменту елементарної комірки за нормальною координатою [72]:

$$A_m \propto \sum_{r=1}^3 \left(\frac{\partial \hat{M}_r}{\partial Q_m} \right)^2. \quad (2.22)$$

2.2.3. Позначення молекулярних коливань.

Молекули досліджуваних сполук складаються зі значної кількості атомів і їх нормальні моди коливань є рухом багатьох атомів. Для приблизного опису зміщення атомів, що складають ароматичні кільця, використовується схема позначень, запропонована Варсан'ї для похідних бензолу [73]. Молекула НВО містить два ароматичних кільця, позначених ph і phO, молекули DBP та BBHQ містять три ароматичних кільця, позначених відповідно як ph1, ph2, phO (у молекулі DBP) та hq (у молекулі BBHQ) (рис. 2.3).

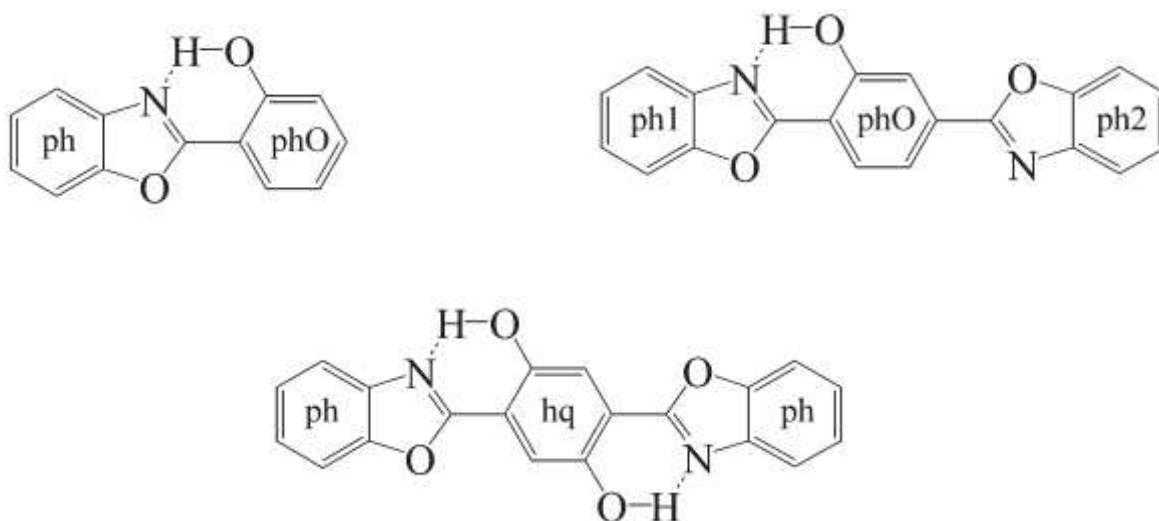


Рис. 2.3. Позначення ароматичних кілець у молекулах

Схема позначень Варсан'ї базується на типах коливань молекули бензолу (рис. 2.4) та поширена на похідні бензолу з різним положенням атомів замісників. Хоча при заміщенні симетрія молекули знижується, зберігається деяка відповідність між формами коливань молекули бензолу та його похідних. На рис. 2.5 показано форми коливань для мод асиметричних тризаміщених похідних бензолу. Ароматичні кільця, що входять до складу бензоксазольних груп у досліджуваних речовинах та фенольної в НВО, можна розглядати як пара-ді-заміщені похідні бензолу в термінології Варсан'ї. Ароматичне кільце фенольної групи DBP можна розглядати як асиметричну тризаміщену похідну, ароматичне

кільце гідрокінону в ВВНҚ – як тетразаміщену похідну. Позначення для валентних коливань зв'язків С-Н наведені на рис. 2.6 та 2.7.

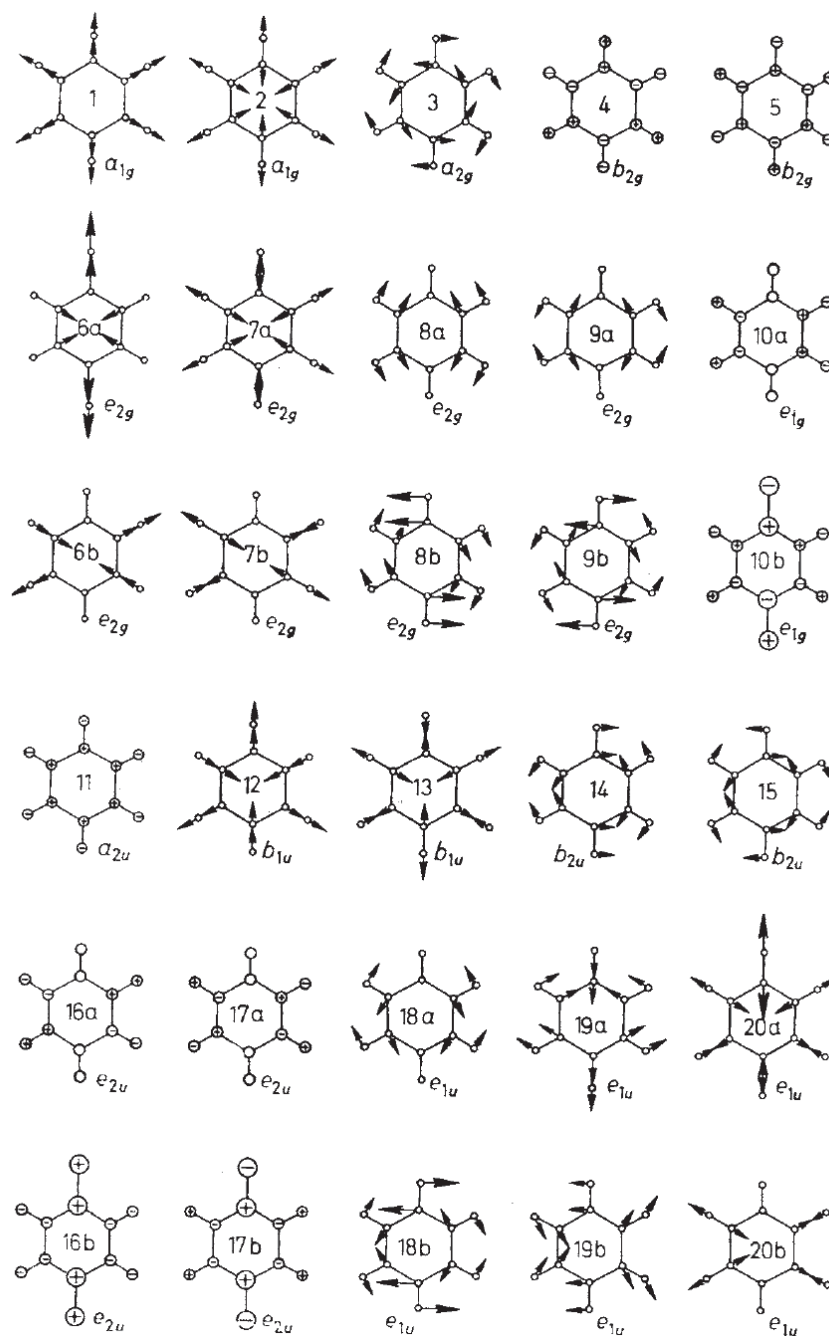


Рис. 2.4. Нормальні коливання молекули бензолу [73]

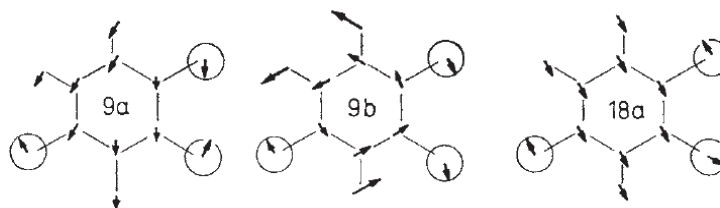


Рис. 2.5. Наближені форми коливань площинних деформаційних коливань зв'язків С-Х у молекулах несиметричних три-заміщених похідних бензолу [73]

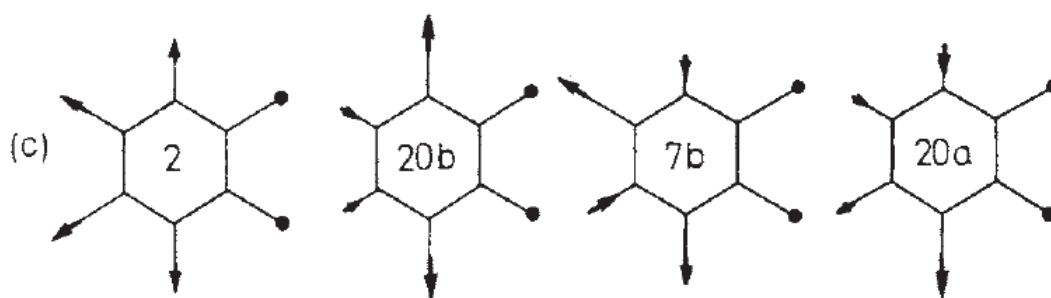


Рис. 2.6. Наближені форми коливань площинних валентних коливань зв'язків С-Н у молекулах ді-заміщених похідних бензолу [73]

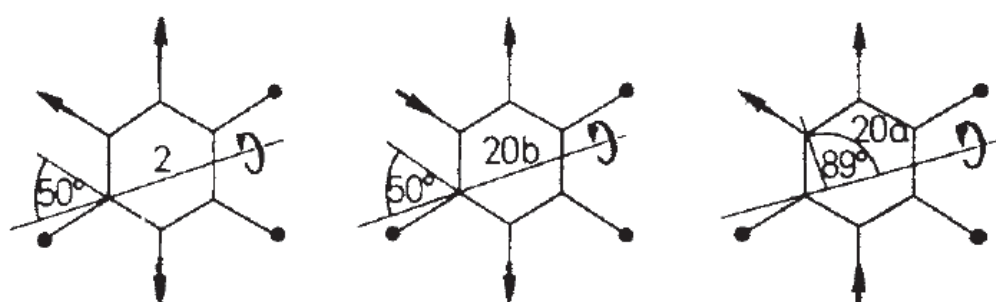


Рис. 2.7. Наближені форми коливань площинних валентних коливань зв'язків С-Н у молекулах три-заміщених похідних бензолу [73]

Позначення Варсан'ї для опису деяких коливань молекул НВО та його аналога 2-(2'-гідроксифеніл)бензотіазолу (НВТ) були використані в роботах [35,74]. Такий опис коливань є приблизним та не завжди однозначним. Для типів коливань будемо використовувати наступні позначення: ν – валентне коливання, δ – площинне деформаційне коливання, ρ – позаплощинне деформаційне коливання. Оскільки нормальні коливання можуть складатися зі зміщень декількох ароматичних кілець, то буде використане позначення типу $\delta(\text{phO-6a})+\delta(\text{ph-6a})$, на першому місці вказано зміщення з приблизно більшим внеском.

РОЗДІЛ 3

КОЛИВАЛЬНІ СПЕКТРИ ФОТОРЕАКТИВНИХ РЕЧОВИН У ТВЕРДОМУ ФАЗОВОМУ СТАНІ

3.1. 2-(2'-гідроксифеніл)безоксазол

Оптимізація параметрів структури ізольованої молекули НВО по відношенню до мінімізації енергії за допомогою методів DFT демонструє, що найменшу енергію в основному електронному стані має енольна структура з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком $\text{OH}\cdots\text{N}$ (структура I, рис 3.1). Структура такої молекули є плоскою, конформація з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком $\text{OH}\cdots\text{O}$ (структура II) також є плоскою, але має більшу енергію. Різниця енергій таких конформацій становить 0,27 еВ без урахування коливальної енергії та 0,26 еВ з урахуванням коливальної енергії. Величину бар'єру, що розділює мінімуми на поверхні потенціальної енергії, які відповідають структурам I та II, було оцінено як енергію перехідного стану (сідлової точки на поверхні потенціальної енергії) при зміні двогранного кута між фенольним та бензоксазольним фрагментами. Енергія перехідного стану складає 0,59 еВ відносно енергії структури I. У молекулі можливо також обертання зв'язку OH , що супроводжується розриванням внутрішньомолекулярного водневого зв'язку. Мінімум на поверхні потенціальної енергії, що відповідає такій «відкритій» структурі III (див. рис. 3.1), має енергію, вищу на 0,51 еВ за енергію структури I, а бар'єр для обертання становить 0,63 еВ. Структура III також є плоскою. Перехідний стан для обертання зв'язку OH характеризується відхиленням структури молекули від плоскої, двогранний кут між площинами бензоксазольного та фенольного фрагментів становить близько 24° . Для кето-структури в основному електронному стані відсутній мінімум потенціальної енергії. Таким чином, розрахунки демонструють, що в основному стані ізольована молекула НВО має енольну плоску структуру і бар'єри між структурами I–III є недостатніми для окремого їх існування при кімнатній температурі, тобто в розчині ці структури знаходяться в динамічній рівновазі. Співвідношення величин енергії

цих конформацій означає, що переважає структура I, згідно з розподілом Больцмана, кількість молекул II буде відноситися до кількості молекул I як 10^{-4} , а молекул III – 10^{-9} [75]. Деякі параметри структури, розраховані для ізольованої молекули, що має структуру I, наведено в табл. 3.1.

Розрахунки геометричних параметрів ізольованої молекули НВО методом DFTB передбачають, як і більш точний метод DFT, плоску структуру (відхилення двогранних кутів, що утворені бензоксазольним та фенольним фрагментами, не перевищує $0,1^\circ$), але значення довжини зв'язків є більшими на величину порядку $0,01 \text{ \AA}$. Енергія структури II є також більшою за енергію структури I, але у випадку DFTB розрахунків різниця є меншою і складає $0,13 \text{ eV}$.

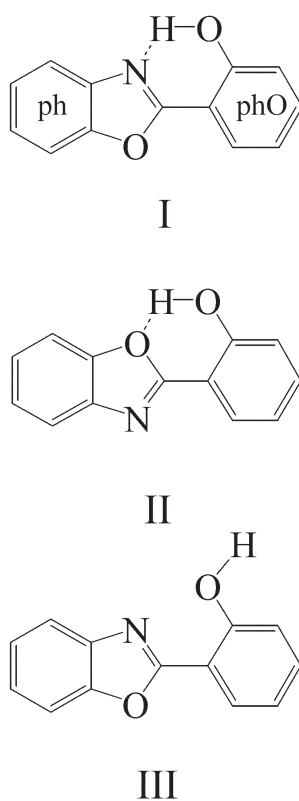


Рис. 3.1. Енольні конформації молекули НВО в основному електронному стані

Таблиця 3.1

Геометричні параметри (Å, градус) структури молекули НВО
(позначення для атомів показані на рис. 3.2)

Параметр структури	Розрахунок			Дифракція рентгенівських променів	
	DFTB кристал	DFTB молекула	DFT молекула	[13]	[3]
C ₁ -C ₂	1,398	1,399	1,395	1,39	1,382
C ₂ -C ₃	1,412	1,412	1,406	1,39	1,405
C ₃ -C ₄	1,400	1,401	1,398	1,39	1,355
C ₄ -C ₅	1,398	1,399	1,385	1,39	1,368
C ₅ -C ₆	1,409	1,410	1,402	1,39	1,406
C ₆ -C ₁	1,407	1,407	1,397	1,39	1,366
C ₅ -O ₉	1,362	1,363	1,377	1,329	1,376
O ₉ -C ₈	1,356	1,358	1,372	1,383	1,319
C ₆ -N	1,400	1,399	1,393	1,401	1,403
N-C ₈	1,335	1,335	1,311	1,269	1,346
C ₈ -C ₁₀	1,463	1,464	1,446	1,450	1,439
C ₁₀ -C ₁₁	1,428	1,430	1,422	1,39	1,472
C ₁₁ -C ₁₂	1,410	1,411	1,404	1,39	1,344
C ₁₂ -C ₁₃	1,394	1,394	1,388	1,39	1,411
C ₁₃ -C ₁₄	1,404	1,405	1,403	1,39	1,286
C ₁₄ -C ₁₅	1,393	1,393	1,386	1,39	1,429
C ₁₅ -C ₁₀	1,417	1,417	1,409	1,39	1,306
C ₁₁ -O ₁₆	1,352	1,350	1,343	1,325	1,208
C ₅ -O ₉ -C ₈	106,1	106,1	104,6	104,7	107,5
C ₆ -N-C ₈	104,8	104,9	105,2	104,4	102,4
N-C ₈ -O ₉	113,6	113,5	114,3	114,9	113,8
C ₁₀ -C ₁₁ -O ₁₆	121,7	127,9	123,0	118,8	126,3
N-C ₈ -C ₁₀ -C ₁₁	2,5	0,1	0,0	0,5	-
O ₉ -C ₈ -C ₁₀ -C ₁₅	1,9	0,1	0,0	1,2	-
C ₈ -C ₁₀ -C ₁₁ -O ₁₆	3,0	0,0	0,0	2,2	-

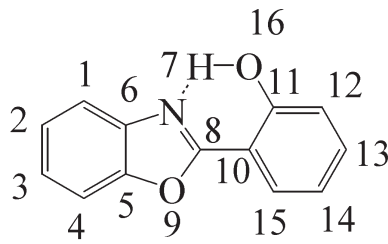


Рис. 3.2. Позначення атомів у молекулі НВО

За літературними даними рентгенівських вимірювань [13] кристал НВО належить до структурного класу $Pna2_1$ з 4 молекулами в елементарній комірці. Для розрахунку структури кристала НВО був використаний наближений метод DFTB, міжмолекулярна взаємодія була модельована за допомогою парних атом – атомних потенціалів у вигляді потенціалу Ленарда-Джонса. Було припущено, що елементарна комірка складається з 4 молекулярних структур I, параметри решітки є фіксованими та дорівнюють параметрам на основі літературних даних [13] з рентгеноструктурного аналізу (рис. 3.3). Параметри структури молекул, що складають елементарну комірку, були оптимізовані по відношенню до мінімуму енергії решітки.

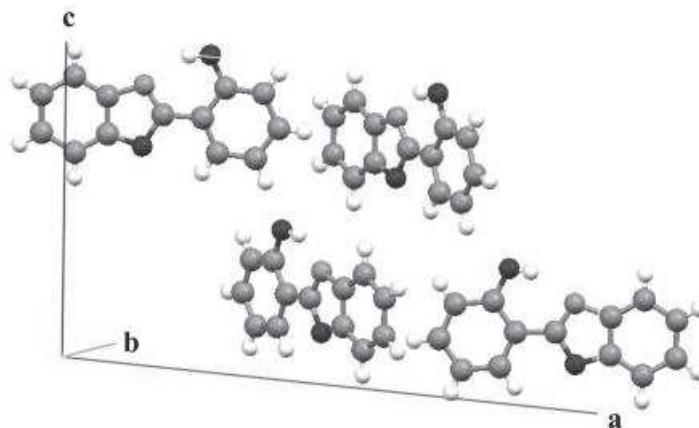


Рис. 3.3. Елементарна комірка кристала НВО (за даними [13])

Розраховані геометричні параметри молекулярних структур у кристалі є близькими до тих, що були отримані для ізольованої молекули. Відхилення двогранних кутів, що утворені бензоксазольним та фенольним фрагментами, не

перевищує 3° , що узгоджується з літературними даними [13] по дифракції рентгенівських променів (див. табл. 3.1). Відмінність розрахованих та експериментальних значень параметрів молекулярної структури не перевищує різницю параметрів, опублікованих для різних вимірювань дифракції рентгенівських променів [3,13].

Для моделювання розупорядкованості було розраховано методом DFTB енергію молекулярних кластерів, які відповідають розташуванню молекул у кристалі. Кластер з 15 молекул містить одну молекулу з елементарної комірки та її найближчі сусідні молекули (рис. 3.4), розташування атомів відповідає оптимізованій періодичній структурі. Положення атомів оточуючих молекул утримувалися фіксованими, положення атомів центральної молекули були оптимізовані по відношенню до мінімальної енергії кластера. Енергія була розрахована для трьох кластерів:

- 1) для структури, яка відповідає ідеальному періодичному кристалу (рис.3.4);
- 2) для структури, в якій центральна молекула обернена на 180° навколо довгої осі (орієнтаційний дефект, рис. 3.5а);
- 3) для структури, в якій центральна молекула має структуру II із внутрішньомолекулярним водневим зв'язком $\text{OH}\dots\text{O}$ (конформаційний дефект по орієнтації тільки фенольного фрагмента, рис.3.5б).

Такі структури відповідають розупорядкованості положення фенольного фрагмента, яку було використано для інтерпретації дифракції рентгенівських променів у роботах [3,13].

Найменшу енергію має кластер, що відповідає ідеальному періодичному кристалу, структура з орієнтаційним дефектом має більшу енергію на 0,02 еВ, кластер з конформаційним дефектом – на 0,15 еВ. Взаємодія з оточуючими молекулами призводить до збільшення різниці енергії в порівнянні з утворенням структури II у випадку ізольованої молекули (0,13 еВ). Рівноважне відношення кількості дефектів та основних молекул буде складати при 293 К 3:7 та 10^{-3} , відповідно. Таким чином, дефект, який утворений іншою орієнтацією молекули має меншу енергію ніж дефект, утворений поворотом фенольного фрагмента [76,77].

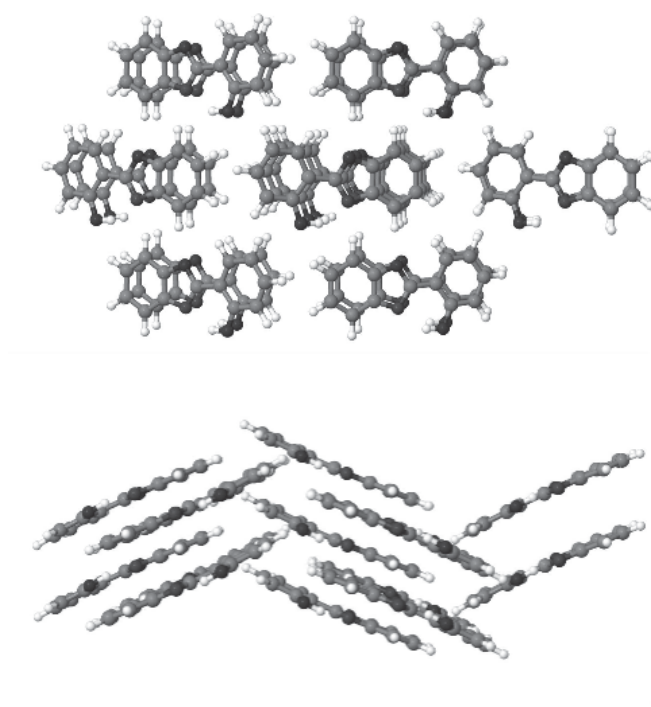


Рис. 3.4. Структура молекулярного кластера НВО

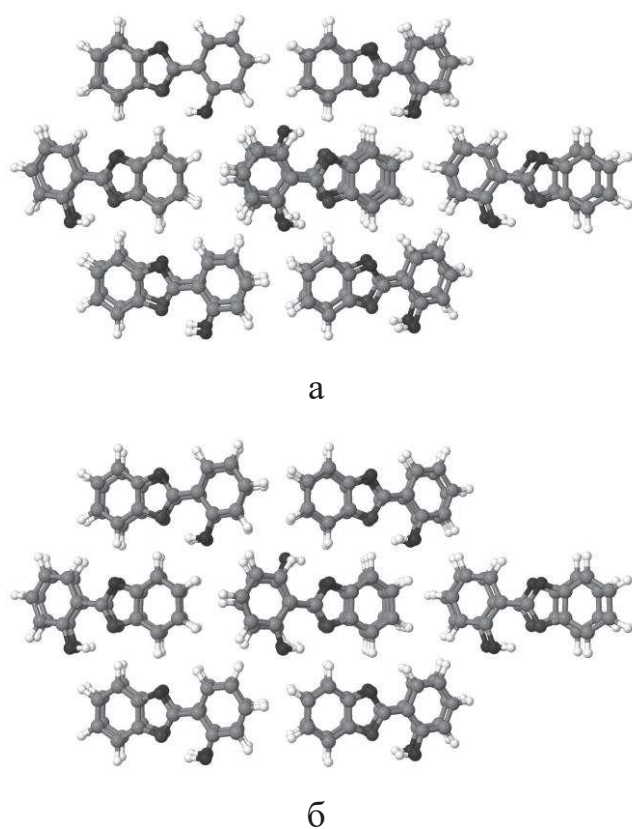


Рис. 3.5. Дефекти структури кристала НВО: інша орієнтація молекули (а); інша конформація молекули (б)

Ізольована молекула НВО має групу симетрії C_s і молекулярні коливання класифікуються як $47A' + 22A''$. Результати розрахунку нормальних мод молекули, яка має конформацію з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком $OH \dots N$ (структура I), отримані методами DFT з використанням функціоналу B3LYP та різних наборів базисних функцій, наведені в табл. 3.2. Частоти 21 валентного коливання зв'язків OH і CN знаходяться в діапазоні $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, частоти інших 48 нормальних коливань з знаходяться в області до 1700 см^{-1} . Незважаючи на те, що велика кількість атомів і низька симетрія молекули не дозволяють точного простого опису форм нормальних коливань, коливальний рух ароматичних кілець зберігає деяку подібність до форм коливань похідних бензолу, і тому для приблизного опису зсуву атомів ароматичних кілець ph та phO (див. рис. 3.1) можна використати позначення, запропоновані Варсан'ї [73] для нормальних коливань похідних бензолу.

Таблиця 3.2

Коливальні спектри молекули НВО (структура I), розраховані за допомогою функціоналу B3LYP та різних базисних наборів функцій (ω – частота коливання, $I_{\text{Ч}}$ – інтенсивність смуги в ІЧ спектрі поглинання, $A_{\text{КР}}$ – активність коливання в спектрі КР)

N	Базисний набір											
	6-31G(d,p)			6-31++G(d,p)			6-311++G(d,p)			6-311++G(2d,2p)		
	ω , см^{-1}	$I_{\text{Ч}}$, відн. од.	$A_{\text{КР}}$, відн. од.	ω , см^{-1}	$I_{\text{Ч}}$, відн. од.	$A_{\text{КР}}$, відн. од.	ω , см^{-1}	$I_{\text{Ч}}$, відн. од.	$A_{\text{КР}}$, відн. од.	ω , см^{-1}	$I_{\text{Ч}}$, відн. од.	$A_{\text{КР}}$, відн. од.
1	60	0,22	0,03	57	0,14	0,04	56	0,11	0,04	59	0,15	0,03
2	68	0,54	0,27	66	0,91	0,13	65	0,94	0,12	65	0,83	0,12
3	118	0,73	0,94	117	0,78	1,00	118	0,76	1,02	118	0,82	1,01
4	163	0,01	8,93	161	0,03	4,60	158	0,02	4,54	160	0,03	4,21
5	250	0,07	4,41	246	0,06	1,30	243	0,06	1,30	244	0,05	1,23
6	266	0,00	1,39	263	0,00	0,68	260	0,00	0,63	263	0,00	0,52
7	279	1,07	2,32	277	1,37	2,24	278	1,24	2,12	278	1,25	2,03
8	317	2,43	1,62	315	2,56	1,65	317	2,60	1,48	317	2,71	1,43
9	341	0,04	0,11	338	0,07	0,09	335	0,10	0,10	338	0,09	0,09

Продовження табл. 3.2

N	Базисний набір											
	6-31G(d,p)			6-31++G(d,p)			6-311++G(d,p)			6-311++G(2d,2p)		
	ω , см ⁻¹	I _{пч} , відн. од.	A _{кр} , відн. од.	ω , см ⁻¹	I _{пч} , відн. од.	A _{кр} , відн. од.	ω , см ⁻¹	I _{пч} , відн. од.	A _{кр} , відн. од.	ω , см ⁻¹	I _{пч} , відн. од.	A _{кр} , відн. од.
10	433	1,00	0,01	431	2,39	0,04	429	2,19	0,06	431	2,37	0,09
11	475	2,83	0,08	475	6,74	0,10	468	6,60	0,13	476	7,77	0,06
12	482	3,06	2,08	479	3,48	1,86	480	3,42	1,64	481	3,44	1,29
13	535	3,55	2,93	534	4,01	3,20	536	3,96	3,25	537	3,93	3,13
14	546	1,57	0,44	548	1,58	0,26	545	1,76	0,20	550	1,59	0,23
15	575	2,59	4,37	574	2,49	4,52	575	2,39	4,55	576	2,61	4,03
16	583	4,10	5,33	582	4,27	5,27	579	0,00	0,06	585	4,23	4,92
17	586	0,01	0,07	583	0,00	0,08	583	4,30	5,36	589	0,00	0,10
18	639	1,89	9,41	638	1,80	10,58	640	1,71	10,82	641	1,82	10,43
19	686	4,10	10,30	685	4,26	12,76	686	4,41	13,15	687	4,60	13,36
20	708	0,70	2,00	702	1,24	0,25	704	3,32	0,25	719	0,06	0,11
21	742	23,83	2,73	749	15,07	0,18	743	62,09	0,82	754	85,83	0,49
22	756	56,68	2,84	754	7,99	0,01	747	43,27	0,22	762	102,23	2,03
23	757	31,38	1,27	758	98,91	1,48	751	4,40	0,15	769	6,53	0,16
24	767	90,32	1,12	764	109,03	0,88	763	125,41	0,49	777	1,11	0,19
25	782	3,84	0,48	786	9,76	2,03	782	6,22	2,09	805	22,15	2,31
26	820	26,99	3,28	817	25,75	3,83	814	27,33	4,33	815	26,25	3,96
27	864	9,48	55,16	861	10,82	62,45	857	0,14	0,10	863	11,45	64,88
28	868	0,12	4,75	864	0,10	0,26	861	11,77	62,27	866	0,19	0,40
29	873	0,66	4,69	873	0,29	0,04	871	0,77	0,07	881	1,70	0,11
30	907	7,22	24,91	905	6,35	28,69	908	5,99	29,21	910	6,11	31,26
31	939	2,62	0,71	944	2,90	0,16	941	2,92	0,12	946	3,02	0,29
32	954	6,06	54,30	952	6,68	62,76	953	9,32	66,77	952	9,30	63,48
33	955	1,33	0,82	963	1,43	0,08	962	1,62	0,03	969	1,42	0,11
34	981	0,01	0,34	982	0,00	0,31	972	0,00	0,25	989	0,00	0,26
35	986	0,17	0,02	992	0,08	0,10	986	0,08	0,15	998	0,14	0,19
36	1031	4,82	35,90	1027	7,75	56,35	1024	8,20	55,72	1024	8,00	58,66

Продовження табл. 3.2

N	Базисний набір											
	6-31G(d,p)			6-31++G(d,p)			6-311++G(d,p)			6-311++G(2d,2p)		
	ω , см ⁻¹	I _ч , відн. од.	A _{кр} , відн. од.	ω , см ⁻¹	I _ч , відн. од.	A _{кр} , відн. од.	ω , см ⁻¹	I _ч , відн. од.	A _{кр} , відн. од.	ω , см ⁻¹	I _ч , відн. од.	A _{кр} , відн. од.
37	1059	10,02	20,03	1055	15,45	31,99	1052	18,56	29,58	1053	15,99	32,82
38	1075	31,48	1,00	1071	34,95	1,31	1065	34,53	2,34	1067	34,43	1,18
39	1132	4,42	10,03	1128	6,25	8,23	1126	6,54	7,37	1128	5,81	7,63
40	1154	7,70	3,38	1149	8,02	1,52	1147	7,87	1,34	1148	8,61	1,19
41	1177	1,17	45,45	1174	2,15	64,70	1171	3,35	83,58	1173	3,03	87,82
42	1186	27,92	20,35	1183	27,28	22,77	1181	30,55	23,30	1183	34,12	25,65
43	1219	14,40	19,88	1214	16,73	26,33	1208	14,47	26,58	1210	16,06	30,77
44	1267	26,03	86,84	1262	28,23	98,85	1258	28,17	153,95	1261	31,08	294,22
45	1285	139,42	532,50	1279	152,53	645,54	1271	153,33	599,49	1268	159,63	476,84
46	1305	82,11	20,36	1294	80,39	10,83	1286	75,40	6,91	1284	63,32	5,21
47	1320	18,85	38,82	1314	18,72	35,18	1311	15,70	26,98	1315	15,55	12,31
48	1347	13,63	9,12	1335	14,32	21,58	1327	12,38	18,57	1327	10,06	19,03
49	1380	5,84	208,11	1374	5,83	228,64	1361	7,96	253,34	1356	10,18	277,53
50	1401	4,33	46,17	1396	3,87	64,05	1383	5,84	68,08	1378	7,38	71,87
51	1455	38,05	4,30	1441	37,54	10,24	1439	35,79	7,11	1446	33,47	5,49
52	1492	66,50	419,72	1485	66,17	495,84	1478	65,10	456,02	1484	66,30	489,04
53	1513	5,43	136,08	1502	9,05	191,47	1497	18,08	257,78	1501	23,21	338,07
54	1523	49,32	347,83	1513	34,83	219,45	1507	40,05	175,99	1512	33,72	149,54
55	1535	95,78	14,49	1525	92,03	5,35	1520	83,23	23,05	1526	82,97	66,91
56	1592	165,82	1263,3	1584	168,84	1538,2	1576	165,78	1490,8	1572	152,88	1321,4
57	1639	78,66	36,37	1628	72,62	50,97	1621	72,66	62,89	1621	69,18	68,96
58	1653	9,45	1,41	1645	8,93	4,95	1638	10,36	2,74	1636	12,47	1,03
59	1668	5,39	444,99	1660	5,03	553,34	1652	3,59	509,77	1650	1,55	416,78
60	1685	107,82	558,23	1674	112,78	667,36	1667	110,83	679,06	1666	103,77	706,54
61	3187	5,47	78,31	3188	4,02	74,35	3170	3,42	70,47	3176	3,09	69,22
62	3191	3,16	67,16	3191	2,68	66,23	3173	2,47	61,80	3180	2,32	59,51
63	3203	10,17	136,58	3203	8,89	136,76	3186	7,60	129,97	3192	6,92	125,16

Продовження табл. 3.2

N	Базисний набір											
	6-31G(d,p)			6-31++G(d,p)			6-311++G(d,p)			6-311++G(2d,2p)		
	ω , см ⁻¹	I _ч , відн. од.	A _{кр} , відн. од.	ω , см ⁻¹	I _ч , відн. од.	A _{кр} , відн. од.	ω , см ⁻¹	I _ч , відн. од.	A _{кр} , відн. од.	ω , см ⁻¹	I _ч , відн. од.	A _{кр} , відн. од.
64	3205	12,70	206,67	3204	10,07	197,96	3187	8,31	188,40	3193	7,20	181,55
65	3215	9,83	74,29	3214	8,14	99,37	3196	6,97	124,16	3201	6,64	130,10
66	3219	10,89	90,17	3217	8,96	99,55	3199	7,58	97,21	3205	7,11	89,48
67	3220	11,34	265,08	3219	10,02	250,25	3202	8,50	219,07	3208	8,20	206,51
68	3225	7,60	226,39	3222	6,23	256,85	3205	5,35	254,96	3210	5,43	271,12
69	3347	436,88	83,15	3367	448,35	88,53	3382	447,81	80,03	3376	450,33	75,15

Частоти коливань, інтенсивності смуг інфрачервоного поглинання та активність коливань у спектрі комбінаційного розсіяння світла, отримані з використанням різних базисних наборів, є подібними для більшості коливань за винятком мод з частотами в діапазоні 700–900 см⁻¹ [75,78]. Для покращення відповідності між розрахованими та експериментальними значеннями частот коливань молекул використовують масштабування частот, тобто значення частоти помножують на сталий множник, величина якого залежить від базисного набору. Масштабування частот також дозволяє врахувати те, що реальні коливання молекули є ангармонічними. Ангармонічність коливань обумовлює відмінність їх частот від частот гармонічних коливань [79].

У діапазоні 700–900 см⁻¹ знаходяться частоти нормальних коливань, у яких бере участь торсіонний рух групи ОН. Розраховані немасштабовані частоти нормальних мод, які включають до себе торсіонне коливання групи ОН становлять 703, 758 і 786 см⁻¹, у той же час як коливання з частотою 754 см⁻¹ не пов'язане з торсіонним коливанням ОН. Використання розширеного базисного набору 6-311++G(d,p) призводить до того, що торсіонне коливання групи ОН дає внесок до чотирьох нормальних мод з частотами 705, 743, 754, 783 см⁻¹; додавання дифузних функцій на атомах гідрогену в останньому базисному наборі (6-311++G(d,p)) призводить до п'яти нормальних коливань, пов'язаних з торсіонним коливанням

групи ОН, з розрахованими частотами 697, 740, 744, 747 та 781 см^{-1} . Додавання двох наборів поляризаційних функцій на важких атомах та атомах гідрогену (6-311++G(2d,2p)) зміщує частоти коливань, пов'язаних з торсіонним коливанням групи ОН, до більших значень 717, 762, 766, 774 і 804 см^{-1} (рис. 3.6а).

Частоти та інтенсивності смуг 758 см^{-1} і 786 см^{-1} виявляють також залежність від функціоналу густини, який використовується для розрахунків (рис. 3.6б). Нормальне коливання з частотою 758 см^{-1} , розраховане з використанням функціоналу B3LYP, являє собою синфазний рух торсіонного коливання групи ОН та позаплощинного коливання СН зв'язків 11; нормальне коливання з частотою 786 см^{-1} – протифазний рух торсіонного коливання групи ОН та позаплощинного коливання СН зв'язків 11.

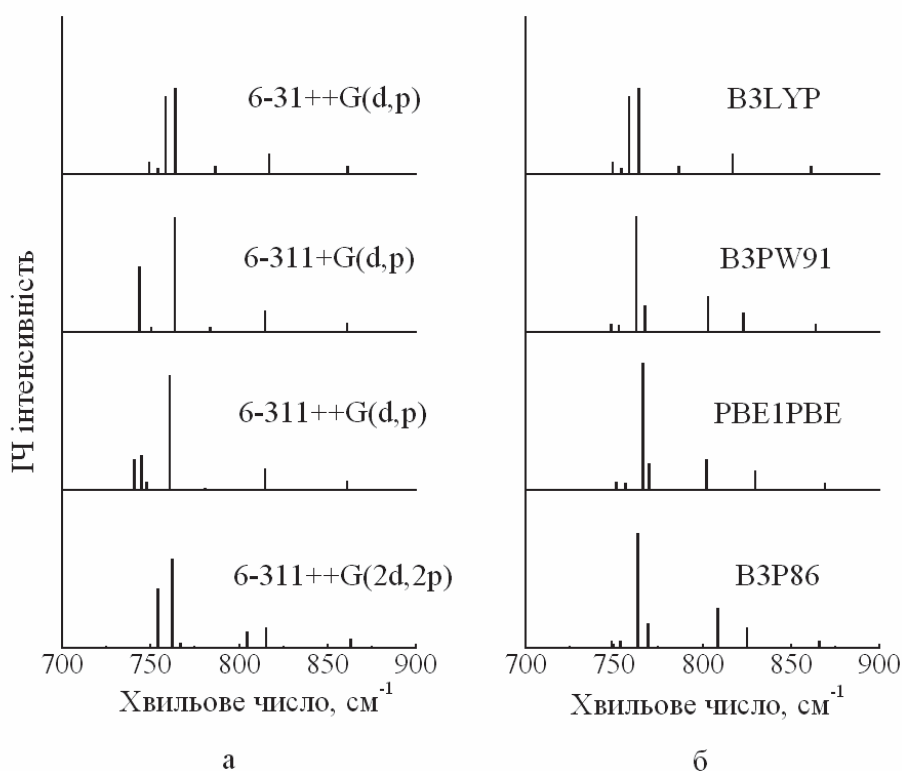


Рис 3.6. Залежність частот (немасштабовані значення) та інтенсивності смуг в ІЧ спектрі поглинання коливань молекули НВО в діапазоні 700–900 см^{-1} , обчислених на основі DFT методів, від базисного набору функцій (а) та функціоналу електронної густини (б)

Використання функціоналів B3PW91, PBE1PBE та B3P86 збільшує розраховане значення енергії водневого зв'язку від 0,51 еВ (B3LYP) до 0,53 (B3PW91 і PBE1PBE) та 0,54 еВ (B3P86) і зменшує рівноважну відстань між атомами гідрогену і нітрогену з 1,794 Å до 1,758, 1,759 і 1.746Å відповідно. Це також призводить до зміщення частот мод до 767 і 802 см^{-1} (PBE1PBE і B3PW91), 769 і 808 см^{-1} (B3P86). При цьому, у відмінності від результатів розрахунків форм нормальних коливань, отриманих з використанням функціоналу B3LYP, високочастотне коливання являє собою майже виключно торсіонне коливання групи ОН. Таким чином, розраховані форми та частоти нормальних коливань, які залучають торсіонне коливання групи ОН, не є достатньо точними та сильно залежать від надійності теоретичного моделювання взаємодії за наявності водневого зв'язку.

Масштабовані розраховані частоти та інтенсивності смуг ІЧ спектру поглинання ізолюваної молекули НВО методами DFT демонструють добре узгодження з літературними даними для відповідних експериментальних спектрів розчинів (табл. 3.3). Відмінність розрахованих значень активності мод у спектрах КР від експериментального спектру може бути обумовлена тим, що експериментально спектр КР був виміряний для резонансного КР, інтенсивність смуг якого має інше співвідношення, ніж у випадку нерезонансного КР.

Таблиця 3.3

Коливальні спектри молекули НВО (структура I), розраховані за допомогою методу B3LYP/6-31++G(d,p) (ω – частота коливання, $I_{\text{ІЧ}}$ – інтенсивність смуги в ІЧ спектрі поглинання, $A_{\text{КР}}$ – активність коливання в спектрі КР, $I_{\text{КР}}$ – інтенсивність смуги в спектрі КР, vw – дуже слабка, w – слабка, m – середня, s – сильна)

N	Розрахунок				Експеримент [37]	
	ω , см^{-1}	$0,98 \times \omega$, см^{-1}	$I_{\text{ІЧ}}$, відн. од.	$A_{\text{КР}}$, відн. од.	ω , см^{-1} ($I_{\text{КР}}$, відн. од.)	ω , см^{-1} $I_{\text{ІЧ}}$, відн. од.
1	57	56	0,04	0,14	-	-
2	66	65	0,13	0,91	-	-
3	117	114	1,00	0,78	121 (0,27)	-

Продовження табл. 3.3

N	Розрахунок				Експеримент [37]	
	$\omega, \text{см}^{-1}$	$0,98 \times \omega, \text{см}^{-1}$	$I_{\text{пч}}, \text{відн. од.}$	$A_{\text{кр}}, \text{відн. од.}$	$\omega, \text{см}^{-1} (I_{\text{кр}}, \text{відн. од.})$	$\omega, \text{см}^{-1} (I_{\text{пч}}, \text{відн. од.})$
4	161	158	4,60	0,03	-	-
5	246	241	1,30	0,06	-	-
6	263	258	0,68	0,00	-	-
7	277	271	2,24	1,37	280 (0,10)	-
8	315	309	1,65	2,56	310 (0,28)	-
9	338	332	0,09	0,07	-	-
10	431	422	0,04	2,39	-	-
11	475	465	0,10	6,74	-	-
12	479	470	1,86	3,48	480 w	-
13	534	523	3,20	4,01	524 w	519 m
14	548	537	0,26	1,58	-	536 w
15	574	562	4,52	2,49	572 (0,28)	566 m
16	582	570	5,27	4,27	-	-
17	583	571	0,08	0,00	-	586 vw
18	638	625	10,58	1,80	629 vw	620 w
19	685	671	12,76	4,26	673 w	672 s
20	702	688	0,25	1,24	-	-
21	749	734	0,18	15,07	-	-
22	754	739	0,01	7,99	-	-
23	758	743	1,48	98,91	-	-
24	764	748	0,88	109,03	-	-
25	786	771	2,03	9,76	-	-
26	817	801	3,83	25,75	-	-
27	861	844	62,45	10,82	844 (0,23)	-
28	864	847	0,26	0,10	-	-
29	873	856	0,04	0,29	-	-
30	905	887	28,69	6,35	899 (0,14)	891 s

Продовження табл. 3.3

N	Розрахунок				Експеримент [37]	
	$\omega, \text{см}^{-1}$	$0.98 \times \omega, \text{см}^{-1}$	$I_{\text{пч}}, \text{відн. од.}$	$A_{\text{кр}}, \text{відн. од.}$	$\omega, \text{см}^{-1}$ ($I_{\text{кр}}, \text{відн. од.}$)	$\omega, \text{см}^{-1}$ $I_{\text{пч}}, \text{відн. од.}$
31	944	925	0,16	2,90	-	-
32	952	933	62,76	6,68	942 (0,32)	934 s
33	963	944	0,08	1,43	-	-
34	982	962	0,31	0,00	-	-
35	992	972	0,10	0,08	-	-
36	1027	1006	56,35	7,75	-	-
37	1055	1034	31,99	15,45	1034 vw	1027 s
38	1071	1050	1,31	34,95	-	1045 vs
39	1128	1105	8,23	6,25	1105 vw	1101 m
40	1149	1126	1,52	8,02	1120 s	1120 s
41	1174	1150	64,70	2,15	1147 m	1144 m
42	1183	1160	22,77	27,28	-	1132 vs
43	1214	1190	26,33	16,73	-	1152 vs
44	1262	1237	98,85	28,23	1238 (0,13)	-
45	1279	1254	645,54	152,53	1250 (0,42)	1284 vs
46	1294	1269	10,83	80,39	-	-
47	1314	1287	35,18	18,72	1310 (0,19)	1303 vs
48	1335	1308	21,58	14,32	1334 (0,25)	-
49	1374	1347	228,64	5,83	1357 w	1346 s
50	1396	1368	64,05	3,87	-	-
51	1441	1412	10,24	37,54	1425 w	1423 s
52	1485	1456	495,84	66,17	1455 (0,34)	1454 vs
53	1502	1472	191,47	9,05	-	-
54	1513	1483	219,45	34,83	1488 (0,30)	-
55	1525	1494	5,35	92,03	-	1478 vs
56	1584	1552	1538,17	168,84	1548 (1,00)	-
57	1628	1596	50,97	72,62	-	1627 vs

Продовження табл. 3.3

N	Розрахунок				Експеримент [37]	
	ω , cm^{-1}	$0,98 \times \omega$, cm^{-1}	$I_{\text{пч}}$, відн. од.	$A_{\text{кр}}$, відн. од.	ω , cm^{-1} ($I_{\text{кр}}$, відн. од.)	ω , cm^{-1} $I_{\text{пч}}$, відн. од.
58	1645	1612	4,95	8,93	1615 w	-
59	1660	1627	553,34	5,03	1635 (0,40)	-
60	1674	1641	667,36	112,78	-	1637 vs
61	3188	3124	74,35	4,02	-	-
62	3191	3127	66,23	2,68	-	-
63	3203	3139	136,76	8,89	-	-
64	3204	3140	197,96	10,07	-	-
65	3214	3150	99,37	8,14	-	-
66	3217	3152	99,55	8,96	-	-
67	3219	3154	250,25	10,02	-	-
68	3222	3158	256,85	6,23	-	-
69	3367	3300	88,53	448,35	-	-

Коливальний спектр структур I та II має ряд відмінностей для частот нормальних мод (табл. 3.4). Декілька коливань структур I та II з подібними зміщеннями атомів мають частоти, що помітно (по відношенню до ширини смуг, яка зазвичай для конденсованого стану не менша ніж 4 cm^{-1}) відрізняються (табл. 3.5). Це, насамперед, валентні та деформаційні коливання, що включають до себе рух атому гідрогену, який утворює водневий зв'язок.

У діапазоні частот $1300\text{--}1450 \text{ cm}^{-1}$ (немасштабовані значення) розрахунки показують, що для коливань, пов'язаних з площинним деформаційним коливанням групи OH, окрім частот, будуть різними і форми коливань. Так коливання структури I з частотою 1314 cm^{-1} являє собою переважно деформаційне коливання ароматичного кільця бензоксазольного фрагмента, яке може бути описано в позначеннях Варсан'ї як $\delta(\text{ph-3}) + \nu(\text{phO-CO}) + \nu(\text{oxazole-CO}) + \nu(\text{oxazole-C=N})$, у той же час у подібному коливанні структури II з частотою 1302 та 1322 cm^{-1} є помітним також внесок деформаційного коливання валентного кута COH ($\delta(\text{ph-3}) + \delta(\text{phO-}$

ОН)+ $\nu(\text{phO-CO})+\nu(\text{oxazole-CO})+\nu(\text{oxazole-C=N})$). Утворення двох коливань відповідає різному співвідношенню фаз деформацій $\delta(\text{ph-3})$ та $\delta(\text{phO-OH})$. У структурі I друге коливання з частотою 1335 см^{-1} також не включає деформаційне коливання ОН і може бути описано як $\delta(\text{phO-3})+\nu(\text{phO-CO})+\nu(\text{oxazole-CO})+\nu(\text{oxazole-C=N})+\delta(\text{ph-3})$. Деформаційне коливання валентного кута СОН структури I є відокремленим від зміни інших координат та має частоту 1441 см^{-1} . Коливання структури I з частотами 1374 та 1396 см^{-1} є, головним чином, деформаційними коливаннями ароматичних кілець $\nu(\text{phO-14})+\nu(\text{oxazole-CO})+\nu(\text{ph-14})$ та $\nu(\text{ph-14})+\nu(\text{oxazole-ring})+\nu(\text{phO-14})$. Коливання структури II з частотами 1352 , 1386 та 1397 см^{-1} також включають до себе деформаційне коливання валентного кута СОН та валентні коливання ароматичних кілець $\nu(\text{phO-14})$ та $\nu(\text{phO-14})$. Відмінність у формах цих коливань обумовлює відмінність в ІЧ інтенсивності та активності в спектрі КР для структур I та II (див. табл. 3.4).

Таблиця 3.4

Коливальні спектри структур I і II молекули НВО, розраховані за допомогою функціоналу B3LYP та базисного набору 6-31++G(d,p) (ω – частота коливання, $I_{\text{ІЧ}}$ – інтенсивність смуги в ІЧ спектрі поглинання, $A_{\text{КР}}$ – активність коливання в спектрі КР, значення частот є немасштабованими)

N	Структура I			Структура II		
	$\omega, \text{см}^{-1}$	$I_{\text{ІЧ}},$ відн. од.	$A_{\text{КР}},$ відн. од.	$\omega, \text{см}^{-1}$	$I_{\text{ІЧ}},$ відн. од.	$A_{\text{КР}},$ відн. од.
1	57	0,14	0,04	37	1,02	0,33
2	66	0,91	0,13	63	0,66	0,09
3	117	0,78	1,00	119	0,27	0,11
4	161	0,03	4,60	154	0,36	4,20
5	246	0,06	1,30	245	0,01	1,72
6	263	0,00	0,68	257	0,82	0,59
7	277	1,37	2,24	281	0,33	2,99
8	315	2,56	1,65	306	4,40	2,51
9	338	0,07	0,09	336	0,00	0,23
10	431	2,39	0,04	430	1,38	0,12

Продовження табл. 3.4

N	Структура I			Структура II		
	ω , см^{-1}	$I_{\text{гч}}$, відн. од.	$A_{\text{кр}}$, відн. од.	ω , см^{-1}	$I_{\text{гч}}$, відн. од.	$A_{\text{кр}}$, відн. од.
11	475	6,74	0,10	464	2,93	0,66
12	479	3,48	1,86	481	2,37	0,12
13	534	4,01	3,20	527	102,79	0,39
14	548	1,58	0,26	536	5,00	3,09
15	574	2,49	4,52	543	4,70	0,15
16	582	4,27	5,27	574	0,82	3,97
17	583	0,00	0,08	582	0,06	0,13
18	638	1,80	10,58	584	4,26	5,61
19	685	4,26	12,76	636	2,60	13,62
20	702	1,24	0,25	679	4,73	11,40
21	749	15,07	0,18	702	2,84	0,00
22	754	7,99	0,01	741	0,03	1,11
23	758	98,91	1,48	753	24,47	0,11
24	764	109,03	0,88	764	104,22	0,98
25	786	9,76	2,03	780	19,91	2,85
26	817	25,75	3,83	814	26,11	6,42
27	861	10,82	62,45	858	13,21	70,22
28	864	0,10	0,26	864	0,16	0,34
29	873	0,29	0,04	875	0,74	0,04
30	905	6,35	28,69	906	1,45	9,81
31	944	2,90	0,16	929	9,35	62,16
32	952	6,68	62,76	944	2,80	0,21
33	963	1,43	0,08	974	1,84	0,13
34	982	0,00	0,31	983	0,01	0,40
35	992	0,08	0,10	994	0,00	0,15
36	1027	7,75	56,35	1027	6,25	55,86

Продовження табл. 3.4

N	Структура I			Структура II		
	ω , см^{-1}	$I_{\text{пч}}$, відн. од.	$A_{\text{кр}}$, відн. од.	ω , см^{-1}	$I_{\text{пч}}$, відн. од.	$A_{\text{кр}}$, відн. од.
37	1055	15,45	31,99	1037	53,91	23,05
38	1071	34,95	1,31	1072	3,74	17,05
39	1128	6,25	8,23	1128	2,80	8,50
40	1149	8,02	1,52	1133	11,85	7,54
41	1174	2,15	64,70	1173	3,80	78,32
42	1183	27,28	22,77	1182	16,04	28,75
43	1214	16,73	26,33	1210	31,54	26,45
44	1262	28,23	98,85	1236	50,67	11,95
45	1279	152,53	645,54	1271	99,15	34,37
46	1294	80,39	10,83	1275	92,42	850,46
47	1314	18,72	35,18	1302	9,21	206,24
48	1335	14,32	21,58	1322	32,42	0,19
49	1374	5,83	228,64	1352	36,43	6,55
50	1396	3,87	64,05	1386	21,05	82,98
51	1441	37,54	10,24	1397	11,54	56,36
52	1485	66,17	495,84	1484	56,44	272,07
53	1502	9,05	191,47	1506	39,69	15,90
54	1513	34,83	219,45	1511	15,20	14,85
55	1525	92,03	5,35	1517	41,12	2,21
56	1584	168,84	1538,17	1595	140,18	1962,84
57	1628	72,62	50,97	1622	83,52	396,84
58	1645	8,93	4,95	1651	26,06	444,19
59	1660	5,03	553,34	1660	53,43	251,10
60	1674	112,78	667,36	1666	30,22	544,86
61	3188	4,02	74,35	3189	2,94	72,17
62	3191	2,68	66,23	3190	3,07	68,28
63	3203	8,89	136,76	3204	10,00	188,13

Продовження табл. 3.4

N	Структура I			Структура II		
	ω , cm^{-1}	$I_{\text{ч}}$, відн. од.	$A_{\text{кр}}$, відн. од.	ω , cm^{-1}	$I_{\text{ч}}$, відн. од.	$A_{\text{кр}}$, відн. од.
64	3204	10,07	197,96	3205	10,43	149,65
65	3214	8,14	99,37	3215	7,34	173,35
66	3217	8,96	99,55	3217	8,15	55,68
67	3219	10,02	250,25	3220	7,65	284,38
68	3222	6,23	256,85	3222	7,31	179,01
69	3367	448,35	88,53	3743	233,08	79,23

Таблиця 3.5

Розраховані частоти (немасштабовані) деяких коливань структур I та II
молекули НВО

Коливання	Частота, cm^{-1}	
	Структура I	Структура II
скручування	57	37
$\rho(\text{phO-10b}) + \rho(\text{ph-10a})$	161	154
$\delta(\text{phO-CCC}) + \delta(\text{ph-9b})$	315	306
$\delta(\text{phO-9b}) + \delta(\text{ph-9b})$	479	464
торсіонне коливання OH	758	527
$\delta(\text{оксазол-OCN}) + \delta(\text{ph-15}) + \delta(\text{phO-12})$	952	929
$\rho(\text{ph-17b})$	963	974
$\nu(\text{оксазол-CO}) + \delta(\text{phO-12}) + \delta(\text{phO-18b})$	1071	1037
$\delta(\text{phO-18a}) + \delta(\text{ph-18a})$	1149	1133
$\delta(\text{phO-13}) + \delta(\text{phO-OH})$	1262	1236
$\nu(\text{phO-7a})$	1294	1271
$\nu(\text{оксазол-CN}) + \delta(\text{phO-OH}) + \nu(\text{phO-19a}) + \nu(\text{ph-8b})$	1584	1595
$\nu(\text{OH})$	3367	3743

Нормальні моди коливань молекул, розраховані з використання наближеного методу DFTB, демонструють деякі відмінності, насамперед, пов'язані з помітним зниженням енергії водневого зв'язку в порівнянні з результатами розрахунків методами DFT (табл. 3.6). Для порівняння форм коливань, розрахованих методами DFT і DFTB, власні вектори нормальних коливань, отримані наближеним методом DFTB були розкладені за власними векторами нормальних координат, отриманими методом DFT. При цьому вважалося, що центри мас та головні осі інерції молекул співпадають. Менша енергія водневого зв'язку виявляється зниженням розрахованої частоти торсіонного коливання зв'язку ОН до 588 см^{-1} (значення, отримане методом DFT B3LYP/6-31G(d,p) складає 755 см^{-1}) та значним зростанням частоти валентного коливання ОН (3411 проти 3347 см^{-1}). Для інших коливань з частотами нижче 600 см^{-1} форми коливань, розраховані методом DFTB, є близькими до форм відповідних коливань, отриманих методом DFT, при цьому різниця частот не перевищує 30 см^{-1} . Для коливань з частотами більшими 600 см^{-1} зберігається відповідність форм коливань, але відмінність частот носить вже несистематичний характер, а в областях частот $1290\text{--}1380\text{ см}^{-1}$ та $1500\text{--}1570\text{ см}^{-1}$ не спостерігається чіткої відповідності і форм коливань. Відмінність спектрів за інтенсивністю смуг також обумовлена і відмінністю похідних дипольного моменту по відношенню до зміщень атомів, розрахованих цими методами [76,77].

Таблиця 3.6

Колівальні спектри структур I і II молекули НВО, розраховані за допомогою методів DFT (B3LYP/6-31G(d,p)) та DFTB (ω – частота коливання, $I_{\text{Ч}}$ – інтенсивність смуги в ІЧ спектрі поглинання, $A_{\text{КР}}$ – активність коливання в спектрі КР, S – симетрія; значення частот є немасштабованими)

	DFT							DFTB				
	Структура I				Структура II			Структура I			Структура II	
N	ω , см^{-1}	$I_{\text{Ч}}$, відн. од.	$A_{\text{КР}}$, відн. од.	S	ω , см^{-1}	$I_{\text{Ч}}$, відн. од.	$A_{\text{КР}}$, відн. од.	ω , см^{-1}	$I_{\text{Ч}}$, відн. од.	S	ω , см^{-1}	$I_{\text{Ч}}$, відн. од.
1	61	0,021	0,10	A"	42	0,013	0,11	47	0,002	A"	35	0,007
2	68	0,055	0,06	A"	64	0,009	0,06	60	0,001	A"	60	0,000

Продовження табл. 3.6

	DFT							DFTB				
	Структура I				Структура II			Структура I			Структура II	
N	ω , см ⁻¹	I _ч , відн. од.	A _{кр} , відн. од.	S	ω , см ⁻¹	I _ч , відн. од.	A _{кр} , відн. од.	ω , см ⁻¹	I _ч , відн. од.	S	ω , см ⁻¹	I _ч , відн. од.
3	118	0,121	0,94	A'	120	0,007	0,07	112	0,016	A'	109	0,001
4	163	0,047	2,60	A''	156	0,015	2,64	151	0,004	A''	147	0,015
5	250	0,006	0,87	A''	248	0,001	1,03	238	0,001	A''	238	0,003
6	266	0,020	0,01	A''	259	0,030	0,04	257	0,011	A''	254	0,019
7	279	0,112	2,32	A'	282	0,015	3,16	277	0,036	A'	277	0,002
8	317	0,119	2,56	A'	308	0,042	3,10	311	0,066	A'	298	0,127
9	341	0,046	0,12	A''	336	0,037	0,20	326	0,001	A''	325	0,000
10	433	0,063	1,13	A''	433	0,028	1,32	407	0,005	A''	407	0,016
11	475	0,108	0,07	A'	465	0,074	0,97	458	0,001	A''	457	0,044
12	482	0,052	1,98	A''	481	0,010	0,07	469	0,042	A'	460	0,029
13	535	0,075	2,75	A''	515	2,435	5,14	516	0,095	A''	484	2,991
14	546	0,028	0,28	A'	537	0,110	2,48	537	0,100	A'	517	0,190
15	574	0,004	4,69	A''	540	0,011	0,17	563	0,001	A''	535	0,110
16	583	0,200	4,90	A'	574	0,033	4,00	573	0,025	A'	561	0,003
17	586	0,014	0,13	A''	585	0,001	0,20	585	0,060	A'	570	0,011
18	639	0,068	10,46	A'	585	0,130	4,87	588	2,997	A''	587	0,064
19	686	0,287	10,40	A'	636	0,043	13,08	647	0,019	A'	646	0,039
20	708	0,005	0,03	A'	680	0,117	9,32	679	0,213	A''	673	0,193
21	742	0,424	3,06	A''	703	0,065	0,01	691	0,042	A'	687	0,067
22	755	1,168	3,67	A''	738	0,060	2,24	718	0,814	A''	712	0,675
23	757	0,872	0,59	A''	756	0,397	1,48	724	0,073	A''	721	0,197
24	767	2,690	2,09	A''	766	1,333	3,33	743	2,113	A''	744	1,806
25	782	0,021	10,76	A''	780	0,375	9,09	752	0,032	A''	753	0,028
26	820	0,988	3,34	A'	816	0,624	5,91	817	0,001	A''	817	0,001
27	863	0,289	55,89	A'	860	0,305	63,46	824	0,041	A''	827	0,026
28	868	0,060	3,04	A''	867	0,006	2,76	843	0,260	A'	840	0,301

Продовження табл. 3.6

	DFT							DFTB				
	Структура I				Структура II			Структура I			Структура II	
N	ω , см ⁻¹	$I_{\text{ч}}$, відн. од.	$A_{\text{кр}}$, відн. од.	S	ω , см ⁻¹	$I_{\text{ч}}$, відн. од.	$A_{\text{кр}}$, відн. од.	ω , см ⁻¹	$I_{\text{ч}}$, відн. од.	S	ω , см ⁻¹	$I_{\text{ч}}$, відн. од.
29	873	0,073	1,09	A''	875	0,023	1,43	865	0,028	A''	865	0,028
30	906	0,168	25,10	A'	907	0,082	9,06	876	0,172	A'	872	0,232
31	938	0,149	0,23	A'	930	0,155	53,57	886	0,029	A''	892	0,039
32	954	0,202	54,27	A''	938	0,092	0,21	894	0,000	A''	895	0,000
33	955	0,288	0,31	A''	968	0,098	0,16	900	0,000	A''	900	0,000
34	980	0,050	0,36	A''	980	0,011	0,45	922	0,109	A'	921	0,065
35	985	0,014	0,23	A''	987	0,022	0,34	980	0,171	A'	952	0,193
36	1031	0,197	36,26	A'	1030	0,053	36,34	1052	0,024	A'	1052	0,044
37	1058	0,333	20,25	A'	1041	1,076	15,38	1079	0,023	A'	1074	0,698
38	1074	0,431	0,99	A'	1074	0,142	10,59	1096	0,211	A'	1083	0,286
39	1131	0,065	9,49	A'	1132	0,110	11,64	1131	0,005	A'	1125	0,140
40	1153	0,120	1,83	A'	1136	0,256	5,86	1143	0,145	A'	1131	0,035
41	1177	0,076	46,24	A'	1175	0,109	55,68	1164	0,058	A'	1163	1,022
42	1185	1,207	21,58	A'	1184	0,348	28,32	1169	0,380	A'	1165	0,638
43	1219	0,644	20,16	A'	1215	0,698	18,95	1188	2,297	A'	1168	0,077
44	1267	1,030	89,36	A'	1241	0,736	7,03	1252	0,203	A'	1244	0,734
45	1285	3,499	538,57	A'	1278	2,104	593,50	1282	1,107	A'	1269	2,371
46	1304	2,155	18,86	A'	1285	3,059	158,10	1291	2,889	A'	1280	1,933
47	1319	0,460	42,48	A'	1309	0,198	198,91	1305	2,402	A'	1297	1,426
48	1346	0,213	8,44	A'	1326	1,059	3,85	1343	1,091	A'	1333	0,705
49	1379	0,192	206,77	A'	1360	0,815	3,28	1377	1,058	A'	1361	1,521
50	1400	0,118	46,56	A'	1391	0,282	88,22	1427	1,233	A'	1417	1,575
51	1454	0,729	7,91	A'	1406	0,826	38,20	1455	0,595	A'	1454	0,441
52	1492	1,830	420,35	A'	1491	0,983	234,58	1512	0,173	A'	1518	0,453
53	1512	0,144	132,55	A'	1514	0,345	16,09	1521	0,265	A'	1529	1,252
54	1522	0,994	348,25	A'	1521	0,703	7,53	1555	3,921	A'	1548	1,495

Продовження табл. 3.6

	DFT							DFTB				
	Структура I				Структура II			Структура I			Структура II	
N	ω , см ⁻¹	$I_{\text{ч}}$, відн. од.	$A_{\text{кр}}$, відн. од.	S	ω , см ⁻¹	$I_{\text{ч}}$, відн. од.	$A_{\text{кр}}$, відн. од.	ω , см ⁻¹	$I_{\text{ч}}$, відн. од.	S	ω , см ⁻¹	$I_{\text{ч}}$, відн. од.
55	1534	2,191	13,65	A'	1524	1,099	1,45	1565	0,204	A'	1565	0,025
56	1591	3,551	1261,31	A'	1601	3,328	1797,30	1657	3,839	A'	1666	1,802
57	1638	1,873	35,39	A'	1630	1,892	298,55	1693	2,117	A'	1695	3,738
58	1653	0,237	1,89	A'	1658	0,848	423,05	1725	0,037	A'	1726	0,259
59	1667	0,124	449,50	A'	1668	1,172	192,76	1735	1,321	A'	1737	1,489
60	1684	2,885	561,50	A'	1675	0,583	407,36	1748	1,626	A'	1748	0,715
61	3185	0,662	78,01	A'	3186	0,271	74,87	3001	0,056	A'	3001	0,061
62	3189	0,054	64,58	A'	3188	0,080	67,02	3002	0,018	A'	3003	0,071
63	3201	0,887	135,08	A'	3202	0,240	197,80	3007	0,404	A'	3008	0,386
64	3203	0,413	207,88	A'	3203	0,390	146,83	3008	0,369	A'	3010	0,278
65	3213	2,116	63,99	A'	3214	0,368	147,70	3017	0,662	A'	3017	0,705
66	3217	0,140	79,31	A'	3217	0,227	39,44	3018	0,701	A'	3019	0,559
67	3218	0,339	265,85	A'	3220	0,253	219,66	3022	0,434	A'	3022	0,433
68	3222	0,297	222,70	A'	3221	0,185	212,40	3024	0,341	A'	3024	0,369
69	3347	11,064	80,03	A'	3740	5,193	73,57	3411	7,180	A'	3577	4,508

За літературними даними рентгенівських вимірювань [13], кристал НВО належить до структурного класу $Pna2_1$ з 4 молекулами в елементарній комірці, трансляційно-еквівалентні сусідні молекули утворюють стопкові структури з міжплощинними відстанями 3,58 Å. Молекулярна група симетрії G_m НВО є C_s , в елементарній комірці молекули займають загальні положення, і тому група позиційної симетрії молекули НВО в кристалі є C_1 . Просторова група симетрії кристалу є $Pna2_1$ (C_{2v}^9), фактор-група симетрії кристалу є ізоморфною точковій групі C_{2v} . Кореляційна таблиця для молекулярної, позиційної та фактор груп (таблиця 3.7) показує, що молекулярні коливання, що належать незвідному зображенню A' , і ті, що належать незвідному зображенню A'' , можуть утворювати

коливання кристалічної решітки, що належать усім незвідним зображенням фактор-групи C_{2v} .

Таблиця 3.7

Кореляція між симетрією ізолюваної молекули, позиційною симетрією та симетрією фактор-групи для внутрішніх коливань кристала НВО [80]

G_M	G_S	G_F
C_s	C_1	C_{2v}

У наближенні жорстких молекул теоретико-груповий аналіз для просторової групи $Pna2_1$ (C_{2v}^9) передбачає 21 зовнішнє фундаментальне коливання, які класифікуються як $5A_1+6A_2+5B_1+5B_2$ [81]. Оскільки молекули НВО займають загальні положення в кристалічній комірці, власні вектори зовнішніх нормальних коливань мають 6 компонент, при цьому трансляційні та лібраційні рухи в гармонічному наближенні не є повністю розділеними [82].

Був проведений розрахунок частот та форм зовнішніх коливань для модельних кристалів, один з яких складається з молекул НВО зі структурою I, інший – з молекул зі структурою II, за допомогою методу атом-атомних потенціалів в наближенні жорстких молекул [83]. У якості початкової була обрана структура кристала згідно з рентгеноструктурними даними, опублікованими в [13] (див. рис. 3.3). Структура була оптимізована відносно параметрів кристалічної комірки та положення молекул у комірці за умови мінімуму енергії. Оптимізовані параметри кристалічної комірки ($a = 22,93$, $b = 3,76$, $c = 11,40$ Å) є досить близькими до початкових ($a = 22,44$, $b = 3,85$, $c = 11,55$ Å).

Результати розрахунку частот решіткових фононів наведені в табл. 3.8. Компоненти власних векторів коливань показані в масовозважених координатах:

$(m)^{1/2}x$ для трансляційних координат відносно кристалічних осей a , b , c ;

$(I_u)^{1/2}\phi$ для лібраційних координат;

де m – маса молекули,

I_u – головний момент інерції відносно осі u (u, v, w – головні осі інерції молекули, рис. 3.7);

φ – кут обертання навколо головної осі інерції u .

Таблиця 3.8

Частоти та компоненти власних векторів зовнішніх коливань кристалічної решітки НВО, розраховані в наближенні жорстких молекул

Частота, см ⁻¹	Компоненти власного вектора					
	a	b	c	u	v	w
21	0,04	0,00	0,28	0,40	0,00	0,10
21	0,04	-0,11	-0,34	0,17	-0,01	0,30
32	0,36	-0,33	0,00	-0,01	0,10	0,08
35	0,00	0,44	0,01	-0,05	-0,23	-0,06
36	-0,04	0,00	0,25	-0,18	-0,07	0,39
38	-0,10	-0,21	0,00	0,33	-0,30	-0,02
43	0,48	0,00	-0,04	-0,02	-0,14	-0,02
44	-0,30	0,38	-0,11	0,03	-0,06	0,04
47	0,05	0,12	0,00	0,36	0,31	-0,05
52	0,00	0,01	0,17	0,43	-0,11	0,15
61	0,07	0,02	-0,24	-0,43	0,00	-0,04
71	0,07	0,00	-0,32	0,21	0,30	0,05
71	0,14	0,02	0,00	-0,04	-0,06	-0,48
75	0,00	-0,02	0,47	-0,18	0,02	-0,01
78	-0,13	0,00	-0,25	0,19	-0,37	-0,02
78	0,39	0,31	0,03	0,06	0,02	0,05
79	0,30	0,29	0,00	0,07	-0,23	0,12
85	0,00	0,24	0,03	0,10	0,43	-0,03
90	-0,06	0,04	0,02	-0,02	0,49	0,06
105	0,00	0,06	-0,05	-0,14	0,03	0,47
119	-0,01	0,00	-0,04	-0,10	-0,05	0,49

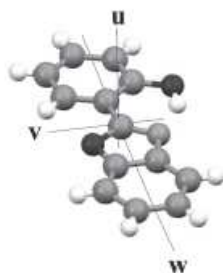


Рис. 3.7. Головні осі тензора моменту інерції молекули НВО

Згідно з розрахунками, частоти решіткових коливань лежать в області 21–120 см^{-1} , при цьому сусідні частоти є досить близькими в порівнянні з шириною смуг, що спостерігаються в спектрах у конденсованому стані. Розрахунки, виконані для модельного кристала, де молекули мають структуру з водневим зв'язком $\text{OH}\dots\text{O}$, передбачають частоти решіткових фононів, які відрізняються приблизно на 2 см^{-1} від отриманих для кристала, побудованого зі структур, що мають водневий зв'язок $\text{OH}\dots\text{N}$. Незважаючи на те, що трансляційні та лібраційні координати не є точно розділеними, у випадку кристала НВО розрахунки показують, що деякі з коливань є переважно трансляційними або лібраційними. Так, розраховані коливання з частотами 32, 43, 44, 75, 78, см^{-1} мають переважно трансляційні складові, в той же час як коливання з розрахованими частотами 47, 52, 71, 90, 105 і 119 см^{-1} мають переважно лібраційні складові. Останні два коливання з частотами 105 та 119 см^{-1} являють собою переважно лібраційний рух навколо головної осі, що відповідає найменшому моменту інерції, тобто довгій осі молекули. Переорієнтація молекули навколо довгої осі, як очікується, має найнижчий бар'єр, оскільки об'єм, необхідний для переорієнтації, є мінімальним у порівнянні з об'ємом, необхідним для обертання навколо двох інших головних осей інерції через суттєву різницю в розмірах молекули (приблизно 12 Å вздовж довгої осі та 6 Å у перпендикулярному напрямку в площині молекули) [83].

Розрахунки нормальних коливань ізольованої молекули методом DFT демонструють, що є 3 моди, які мають частоти менші ніж 130 см^{-1} (див. табл. 3.4). Два нормальних коливання з найнижчими частотами (57 та 66 см^{-1}) являють собою торсіонне та позаплощинне деформаційне коливання бензоксазольного та фенольного фрагментів відносно один одного. Нормальне коливання з розрахованою частотою 117 см^{-1} є площинним деформаційним коливанням, яке включає в себе зміну кутів між зв'язком C-C, який з'єднує бензоксазольний та фенольний фрагменти, та зв'язками, що належать до оксазольного кільця [83]. Це коливання змінює відстань між атомом оксигену, що віддає атом гідрогену та атомом нітрогену, що є акцептором гідрогену при фотоперенесенні протона. На рис. 3.8 показана розрахована за допомогою DFT та TDDFT методів залежність відстані між атомами N та O, що відповідає мінімуму енергії, від відстані між атомами O та H для основного та збудженого станів ізольованої молекули HBO. З цієї залежності видно, що зближення атомів N та O зменшує енергію, необхідну для перенесення протона [84]. Таким чином, нижня частота коливань ізольованої молекули є меншою за верхню частоту зовнішніх коливань у наближенні жорстких молекул, що вказує на можливість виникнення змішаних коливань. Такі змішані коливання будуть змінювати як зовнішні, так і внутрішні координати молекулярних структурних одиниць в елементарній комірці.

Для обчислення коливань кристалу HBO з урахуванням гнучкості молекул був використаний метод DFTB. Міжмолекулярна взаємодія була модельована за допомогою парних атом-атомних потенціалів у вигляді потенціалу Ленарда-Джонса. Частоти та форми коливань обчислювались у квазігармонічному наближенні, в якому параметри решітки були фіксованими та дорівнювали параметрам на основі літературних даних [13] з рентгеноструктурного аналізу. Було зроблене припущення, що кристалічна решітка є ідеальною і елементарна комірка складається з 4 молекулярних структур I.

Незважаючи на те, що при розрахунках не була врахована симетрія, отримані власні вектори наближено задовольняють співвідношенням симетрії. Тип симетрії коливань був визначений відповідно до перетворення власних векторів за

допомогою операцій симетрії. Просторова група симетрії кристалу є $Pna2_1$ (C_{2v}^9), фактор-група симетрії кристалу є ізоморфною точковій групі C_{2v} . Операції симетрії та характери незвідних зображень точкової групи C_{2v} наведені в табл. 3.9. Власні вектори фононів були отримані в декартових координатах зміщень атомів у решітці та перетворені до узагальнених координат, в якості яких були взяті зміщення центру мас молекули t_α^k , кути поворотів відносно головних осей моменту інерції молекули θ_β^k та нормальні координати ізолюваної молекули як внутрішні координати відповідно до співвідношення (2.12). Таке перетворення є наближеним але дозволяє кількісно оцінити зміну внутрішніх та зовнішніх координат при коливаннях решітки.

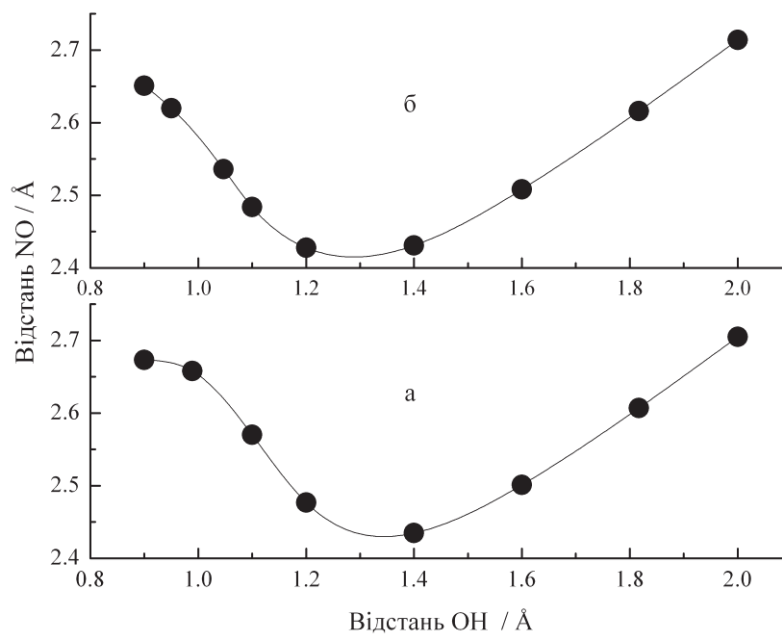


Рис. 3.8. Залежність відстані між атомами N та O, між якими має місце перенесення протона, що відповідає мінімуму енергії, від відстані між атомами O та H для основного (а) та першого збудженого синглетного (б) станів молекули НВО

Величина трансляційних та лібраційних складових власних векторів для коливань з частотами вище 150 cm^{-1} не перевищує 0,05, тому ці коливання можна розглядати як повністю внутрішні [85,86]. Енергетична діаграма, розрахована для коливальних рівнів кристалу та молекули з частотами менше 350 cm^{-1} , показана на

рис. 3.16 [87]. Компоненти власних векторів, представлені в узагальнених координатах, наведені в таблиці 3.10 для однієї з молекул елементарної комірки [85].

Таблиця 3.9

Характери незвідних зображень точкової групи C_{2v}

	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

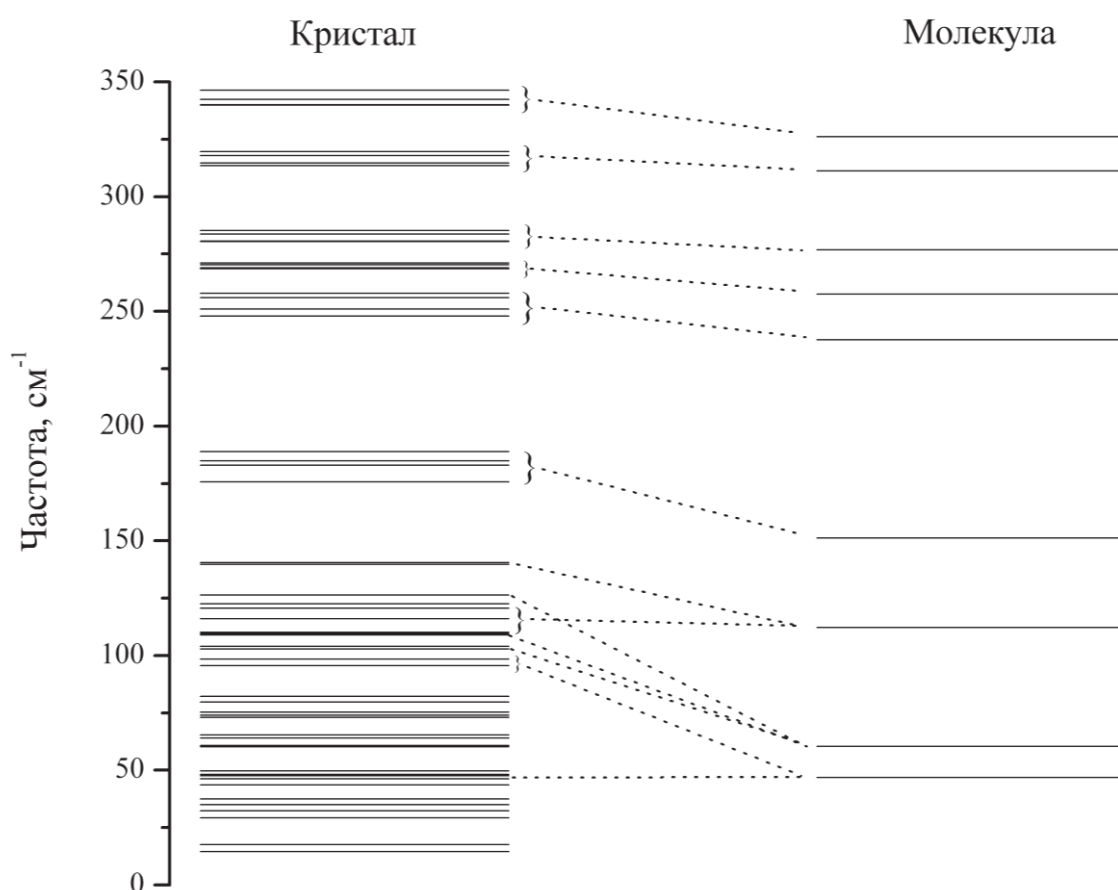


Рис. 3.9. Частоти коливань в області нижче 350 cm^{-1} кристала та молекули HBO, розраховані з використанням методу DFTB. Пунктирні лінії показують відповідність молекулярних та кристалічних коливань

Таблиця 3.10

Частоти ω_i (см^{-1}), симетрія S , нормалізовані компоненти власних векторів коливань, які відповідають трансляціям вздовж осей кристалу (a,b,c), обертанням навколо головних осей інерції молекули (u,v,w) та нормальним модам вільної молекули (1–9), інтенсивність смуг спектру КР I_R (відн. од.) фононів, розраховані для модельного кристалу НВО. У таблиці наведені узагальнені координати з компонентами, які перевищують 0,05

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ω_i	15	18	29	32	35	37	44	46	48	48
S	B_2	A_2	A_1	B_1	A_2	A_1	A_2	A_1	B_1	B_2
a	-0,01	-0,04	0,31	0,01	0,00	-0,04	-0,23	0,21	0,00	-0,45
b	0,00	0,05	-0,32	0,45	-0,03	-0,21	0,43	0,11	0,06	0,00
c	0,24	0,33	0,00	0,05	-0,20	0,00	-0,02	0,00	-0,10	-0,07
u	0,43	-0,22	-0,10	-0,05	0,21	0,39	0,07	0,27	0,36	0,02
v	-0,03	0,00	-0,05	0,17	0,03	0,23	0,06	-0,34	0,05	-0,16
w	0,12	-0,30	0,19	-0,01	-0,41	-0,04	0,03	-0,03	-0,11	-0,01
1	0,05	0,05	0,08	-0,07	-0,09	-0,05	-0,04	-0,12	0,30	0,09
2	0,02	0,00	-0,03	0,09	-0,07	-0,07	-0,03	0,04	0,08	-0,08
I_R	0,49	0,00	0,40	0,15	0,01	2,36	0,06	1,43	1,62	0,01

N	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
ω_i	50	60	61	64	65	73	74	75	80	82
S	A_1	B_2	B_1	A_2	A_2	B_1	B_2	A_1	A_2	B_1
a	0,12	-0,11	0,00	0,14	0,24	0,00	0,14	-0,29	0,25	0,00
b	-0,11	0,00	-0,02	0,03	0,20	-0,14	0,00	-0,25	0,09	0,01
c	0,00	0,36	-0,21	0,29	-0,12	0,15	0,00	0,00	-0,02	0,41
u	-0,13	-0,20	-0,29	0,34	-0,11	0,07	-0,06	0,02	-0,15	-0,06
v	0,02	0,04	0,11	-0,06	-0,28	0,44	-0,45	-0,29	0,32	-0,11
w	-0,45	0,07	-0,30	0,05	-0,04	-0,02	0,16	-0,06	0,01	-0,18
1	-0,10	-0,23	0,16	-0,16	-0,05	-0,03	-0,05	0,13	-0,21	0,15
2	-0,10	-0,07	-0,07	0,06	0,20	-0,12	0,02	0,00	-0,08	0,00
3	0,02	-0,04	-0,01	0,02	-0,02	0,03	-0,08	0,00	0,05	-0,10
I_R	0,10	0,22	2,43	0,03	0,47	0,01	0,34	0,51	0,60	0,15

Продовження табл. 3.10

N	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
ω_i	96	98	103	104	109	109	110	116	121	123
S	B ₂	A ₂	B ₂	A ₁	A ₂	B ₂	B ₁	A ₁	A ₁	A ₂
a	-0,05	0,19	-0,10	-0,10	-0,11	0,02	0,00	-0,03	-0,04	-0,04
b	0,01	0,10	0,00	-0,03	-0,06	-0,01	0,03	-0,09	-0,10	-0,04
c	-0,23	0,00	0,01	0,00	-0,01	0,03	0,03	0,00	0,00	-0,02
u	0,09	0,13	-0,03	-0,09	0,00	0,06	0,10	-0,07	-0,02	0,02
v	0,06	0,16	-0,01	-0,07	0,16	-0,13	-0,08	0,02	0,01	0,10
w	0,29	-0,03	0,00	0,14	-0,03	-0,27	-0,25	0,00	0,01	-0,02
1	-0,29	0,39	-0,06	-0,35	-0,03	-0,16	-0,16	-0,13	-0,25	-0,09
2	-0,05	0,04	0,48	-0,28	0,41	-0,03	-0,09	0,28	0,26	0,12
3	0,10	-0,05	0,03	0,07	0,17	0,37	0,38	0,37	-0,32	-0,46
4	0,03	0,08	0,09	-0,03	0,10	0,01	0,05	0,09	0,03	0,02
I _R	0,36	0,01	0,01	0,07	0,00	0,47	0,02	0,10	0,04	0,09

N	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
ω_i	126	140	141	176	183	185	189	248	251	256
S	B ₁	B ₂	B ₁	B ₁	A ₁	A ₂	B ₂	B ₁	A ₂	A ₁
a	0,00	-0,02	0,00	0,00	-0,03	-0,01	0,02	0,00	-0,01	0,01
b	-0,12	0,00	0,05	0,04	0,00	-0,01	0,00	0,00	-0,01	0,00
c	0,04	-0,08	0,06	-0,01	0,00	0,01	0,00	-0,01	0,00	0,00
u	-0,09	0,15	-0,14	0,02	0,01	-0,01	0,00	-0,01	-0,01	0,01
v	0,07	-0,01	0,00	-0,03	-0,04	-0,10	-0,06	0,02	0,03	0,00
w	-0,01	-0,26	0,25	0,05	-0,02	0,02	-0,03	0,02	0,00	0,02
1	0,00	-0,25	0,28	0,02	0,03	-0,05	0,03	0,00	-0,01	-0,02
2	0,43	-0,01	-0,08	-0,14	-0,08	-0,08	-0,08	0,02	0,02	0,00
3	0,12	-0,30	0,28	-0,05	-0,04	-0,02	-0,02	0,00	-0,01	0,01
4	0,16	0,00	-0,05	0,47	0,49	0,48	0,49	-0,04	-0,07	-0,02
5	0,00	-0,02	0,03	-0,04	0,03	-0,07	-0,01	-0,49	-0,48	0,48
6	0,00	-0,04	0,05	0,01	-0,01	-0,03	-0,02	0,06	-0,03	0,10
7	0,01	0,01	-0,02	0,00	0,01	-0,02	-0,04	0,02	0,10	-0,03
8	0,01	-0,01	0,01	-0,01	0,00	0,00	-0,01	0,05	0,04	-0,05
9	-0,02	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,00	-0,01	0,00	0,01
I _R	0,05	0,44	0,00	0,00	0,11	0,08	0,01	0,00	0,01	0,01

Продовження табл. 3.10

N	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
ω_i	258	269	269	270	271	280	281	284	285	314
S	B ₂	B ₁	A ₂	A ₁	B ₂	B ₂	A ₂	B ₁	A ₁	A ₁
5	-0,48	0,09	0,06	0,03	0,10	0,06	0,09	-0,01	-0,04	-0,05
6	0,10	0,48	0,48	-0,49	-0,48	-0,03	-0,02	0,07	0,06	-0,03
7	0,06	0,02	0,07	-0,02	-0,06	0,49	0,49	-0,49	-0,49	-0,03
8	0,05	-0,08	-0,07	0,04	0,03	-0,01	-0,02	0,01	0,03	-0,49
9	-0,04	0,01	-0,02	0,01	0,04	0,00	-0,01	0,02	0,02	0,02
I _R	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,05	0,02

N	51	52	53	54	55	56	57	-	-	-
ω_i	315	318	320	340	340	342	346	-	-	-
S	A ₂	B ₂	B ₁	A ₂	B ₂	B ₁	A ₁	-	-	-
5	-0,04	-0,07	-0,06	-0,01	-0,04	0,00	-0,01	-	-	-
6	-0,04	-0,06	-0,06	-0,02	0,00	-0,02	0,04	-	-	-
7	-0,02	-0,01	-0,02	-0,01	0,01	-0,02	0,02	-	-	-
8	-0,49	-0,49	-0,49	-0,08	0,03	-0,01	0,02	-	-	-
9	0,09	0,02	0,01	-0,49	0,50	-0,50	0,49	-	-	-
I _R	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	-	-	-

Трансляційні зміщення переважають у коливаннях з розрахованими частотами 29, 32, 44, 48 (B₂), 60, 82 см⁻¹; лібраційні зміщення – у коливаннях з частотами 15, 35, 37, 46, 50, 61, 73 і 74 см⁻¹. Нормальна мода кристала з частотою 104 см⁻¹ являє собою, в основному, внутрішнє коливання, яке може бути описано у вигляді суміші позаплощинних мод ізольованої молекули, що змінюють двогранні кути між фенольним та бензоксазольним фрагментами з розрахованими частотами 47 і 60 см⁻¹ (див. табл. 3.10). Коливання з частотою 48 см⁻¹ є суперпозицією внутрішнього торсійного коливання (частота молекулярного коливання 47 см⁻¹) та лібраційних коливань переважно навколо осі *u* з найбільшим моментом інерції; коливання з частотами 96 і 98 см⁻¹ є також суперпозицією того ж внутрішнього торсійного коливання, лібраційних та трансляційних рухів. Коливання з частотами 103 (B₂),

109 (A_2) і 126 cm^{-1} (B_1) є переважно внутрішніми і відповідають позаплощинному молекулярному коливанню з розрахованою частотою 60 cm^{-1} . Сім коливань з частотами в діапазоні 109–141 cm^{-1} включають до себе внутрішнє коливання, подібне до молекулярного площинного деформаційного коливання $\delta(\text{бензоксазол-ССО}) + \delta(\text{бензоксазол-CCN})$ (розрахована частота 112 cm^{-1} , експериментальна [37] – 121 cm^{-1}), три з них є переважно внутрішніми (116 (A_1), 121 (A_1) і 123 cm^{-1} (A_2)), інші коливання також залучають і лібраційний рух. При цьому коливання з частотами 116 і 121 cm^{-1} демонструють і позаплощинні деформації, що відбувається внаслідок зменшення симетрії до C_1 (див. табл. 3.7). Зміна внутрішніх координат при площинном деформаційному коливанні $\delta(\text{бензоксазол-ССО}) + \delta(\text{бензоксазол-CCN})$, модулює відстань між атомами О і N, між якими має місце фотоперенесення протона. Інші коливання з частотами в діапазоні до 150 cm^{-1} , в основному, є зовнішніми змішаними трансляційно-лібраційними [85–87].

Внутрішні коливання кристалічної решітки зберігають подібність до молекулярних нормальних мод. У кристалах молекулярні коливання зсунуті за частотою, піддаються розщепленню та для коливань із близькими частотами має місце змішування. В області внутрішніх коливань більшість коливань можна розглядати як молекулярні коливання, які розщеплені на 4 давидівських компоненти, тобто розклад за нормальними модами вільної молекули містить один домінуючий доданок. Для більшості коливань величина розщеплення не перевищує 4 cm^{-1} , тільки для коливання з частотою 151 cm^{-1} виявлено розщеплення 7 cm^{-1} , 237 cm^{-1} – 5 cm^{-1} , 1051 – 12 cm^{-1} . Розраховані параметри давидівського квартету коливань кристалічної решітки НВО, які відповідають молекулярному коливанню з частотою 1051 cm^{-1} , наведені в табл. 3.11.

Величина зсуву, оцінена як різниця середньої частоти давидівського квартету і частоти коливань молекули, є більшою для позаплощинних коливань і досягає 32 cm^{-1} у бік вищих частот для моди 151 cm^{-1} ($\rho(\text{phO}) - 10b + \rho(\text{ph-10a})$ за позначенням Варсан'ї [73]) молекули. Торсіонні коливання, які залучають зв'язок ОН, піддаються зсуву на 26 cm^{-1} у бік нижчих частот. Молекулярні моди з розрахованими частотами 458 (A'') і 469 (A'), 742 (A'') і 751 (A''), 865 (A'') і 876 (A'),

894 (A'') і 900 (A''), 1131 (A') та 1143 (A'), 1164 (A') та 1169 (A'), 1281 (A') та 1290 (A'), 3002 (A') і 3007 (A'), 3018 (A') і 3024 cm^{-1} (A') мають порівняні внески до відповідних кристалічних коливань. Таким чином, помітна зміна симетрії коливань до C_1 має місце тільки для 4 коливань. Розклад кристалічних коливань за нормальними модами ізольованої молекули для випадку змішування молекулярних мод, які належать до різних незвідних зображень, наведено в табл. 3.12.

Таблиця 3.11

Розраховані параметри давидівського квартету коливань кристалічної решітки НВО з частотою поблизу 1060 cm^{-1}

Частота, cm^{-1}	Симетрія	Частота молекулярного коливання, cm^{-1}	Коефіцієнти розкладу за нормальними координатами ізольованої молекули
1054	B_2	1051	0,50
1054	B_1	1051	0,50
1066	A_2	1051	-0,49
1066	A_1	1051	-0,49

Молекулярні коливання 458 (A'') і 469 (A') утворюють у кристалі два давидівських квартети з близькими частотами (розщеплення $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$), але розклад демонструє, що в кристалічних модах 464, 465 та 473 cm^{-1} можна віділити переважаючу складову 458 та 469 cm^{-1} , у той же час моди 467, 474 та 475 cm^{-1} мають складові обох молекулярних коливань.

Оскільки для більшості коливань розщеплення не перевищує ширину смуг, інтенсивність ІЧ смуг у рамках моделі орієнтованого газу для кристалічного порошку є сумою інтенсивності їх компонент і несуттєво відрізняється від інтенсивності ІЧ смуг ізольованої молекули. Різниця спектрів обумовлена зсувом частоти і змішуванням молекулярних мод, яке призводить до перерозподілу ІЧ інтенсивності (рис. 3.10) [76,77].

Таблиця 3.12

Розраховані параметри змішаних коливань кристалічної решітки НВО з частотами поблизу 470 та 880 см^{-1}

Частота, см^{-1}	Симетрія	Частота молекулярного коливання, см^{-1}	Коефіцієнти розкладу за нормальними координатами ізолюваної молекули
464	B ₂	458 469	-0,43 0,26
465	B ₁	458 469	-0,42 0,26
467	A ₂	458 469	-0,31 0,39
467	A ₁	458 469	0,35 -0,35
473	B ₂	458 469	-0,26 -0,43
473	B ₁	458 469	-0,26 -0,42
474	A ₁	458 469	-0,35 -0,35
475	A ₂	458 469	-0,38 -0,32
873	B ₂	865 876	0,47 0,13
873	B ₁	865	-0,48
874	A ₂	865 876	-0,34 -0,35
876	A ₁	865 876	-0,40 -0,28
879	B ₁	876	0,50
879	B ₂	865 876	0,12 -0,48
881	A ₂	865 876 886	-0,34 0,30 -0,18
881	A ₁	865 876 886	-0,26 0,38 -0,18

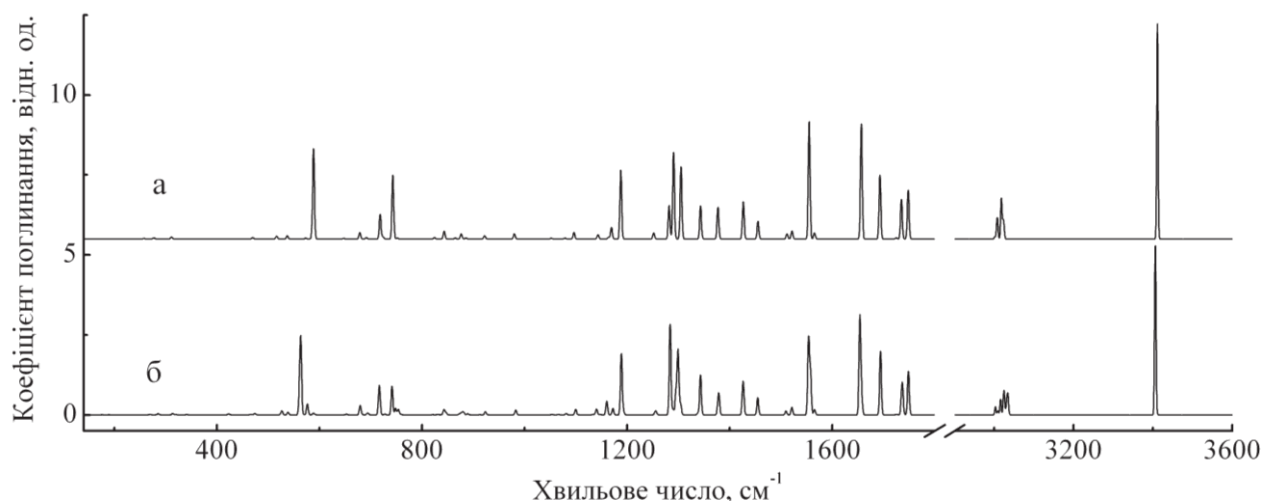


Рис. 3.10. ІЧ спектр поглинання НВО, розрахований методом DFTB: а) ізольованої молекули; б) полікристалічного зразка за моделлю орієнтованого газу

Неполяризований спектр комбінаційного розсіяння світла монокристала НВО в області $15\text{--}350\text{ см}^{-1}$ складається з інтенсивних вузьких смуг з максимумами поблизу 33 та 40 см^{-1} з помітним плечем поблизу 46 см^{-1} , 5 більш широких смуг з приблизно однаковою інтенсивністю в діапазоні $50\text{--}130\text{ см}^{-1}$ з прилеглою до них широкою смугою з максимумом на частоті 140 см^{-1} , відокремлених широких смуг з частотами 185 , 195 , 262 см^{-1} та вузьких слабких смуг з максимумами на частотах 300 і 316 см^{-1} (рис. 3.11) [83,88].

Інтенсивність смуг КР для коливань решітки були розраховані в рамках моделі орієнтованого газу за формулами (2.16–2.20) для значень поляризованості молекули та її похідних, отриманих за допомогою DFT обчислень (табл. 3.13). Інтенсивність смуг була усереднена як для порошкових зразків, оскільки для вимірювань був використаний неорієнтований кристал малих розмірів з неполірованою поверхнею, що обумовлювало високу інтенсивність пружного розсіяння як падаючого так і випромінюваного світла та не було знайдено помітного перерозподілу інтенсивності смуг КР при зміні орієнтації кристала.

Положення смуг комбінаційного розсіяння, розраховані на основі моделі орієнтованого газу демонструють відповідність до неполяризованого спектру, виміряного для кристала НВО (див. рис. 3.11).

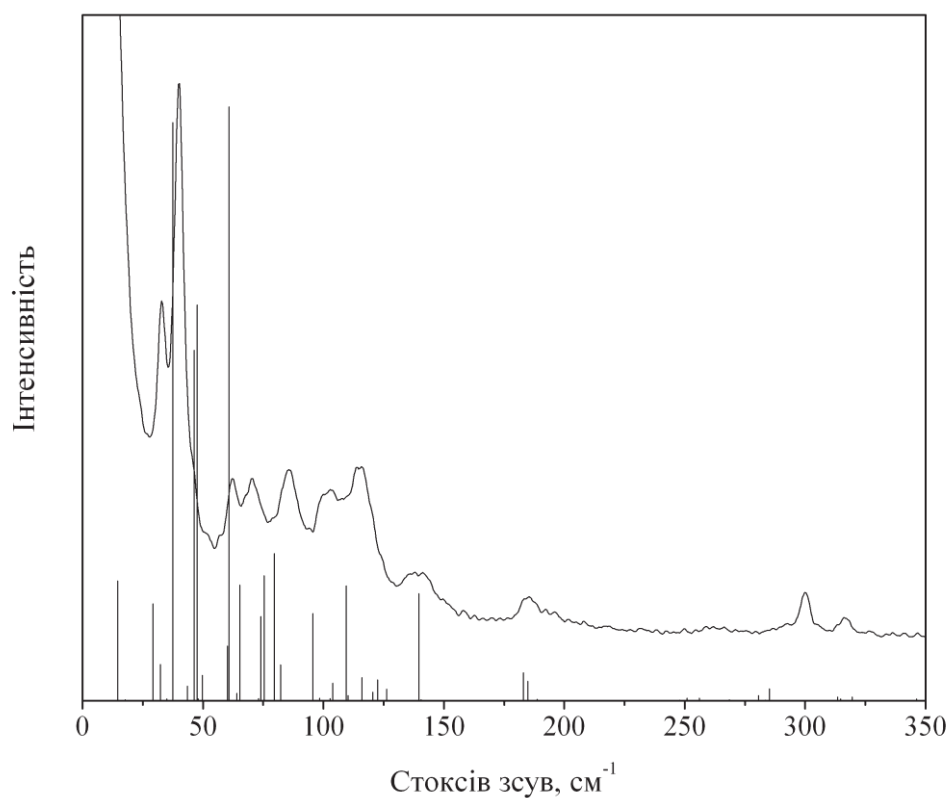


Рис. 3.11. Неполаризований спектр комбінаційного розсіяння монокристала НВО та розраховані частоти і відносні інтенсивності згідно з моделлю орієнтованого газу (вертикальні лінії)

Таблиця 3.13

Розраховані компоненти тензорів поляризованості та моменту інерції ізольованої молекули НВО (структура I)

	Поляризованість, Å ³			Момент інерції, а.е.м.Å ²		
	u	v	w	u	v	w
u	40,6	0,0	1,0	2011,63	0,00	0,00
v	0,0	7,2	0,0	0,00	1706,59	0,00
w	1,0	0,0	22,2	0,00	0,00	306,58

Порівняння модельованого спектру комбінаційного розсіяння з експериментальним дозволяє віднести спостережувані смуги з максимумами при 185 см^{-1} і 195 см^{-1} до давидівських компонент A_1 (розрахована частота 183 см^{-1}) і A_2 (185 см^{-1}) внутрішніх коливань, що відповідають позаплощинному молекулярному коливанню з розрахованою частотою 161 см^{-1} (коливання 4 в табл. 3.4), яке може бути наближено описане як $\rho(\text{phO-10b})+\rho(\text{ph-10a})$ відповідно до позначень Варсан'ї [73]. Розраховані частоти давидівського квартету є 176 , 183 , 185 і 189 см^{-1} , проте, компоненти 176 і 189 см^{-1} , за обчислюваннями, мають проявляти низьку інтенсивність у спектрі КР. Смуга з максимумом, що спостерігається на 262 см^{-1} віднесена до внутрішнього коливання, що відповідає молекулярній позаплощинній моді $\rho(\text{ph-10b})$, компонента з найбільшою інтенсивністю за розрахунками має симетрію A_1 (частота 256 см^{-1}); смуга з частотою 300 см^{-1} – до коливання з симетрією A_1 (частота 285 см^{-1}). Розрахована частота 314 см^{-1} давидівської компоненти з найбільшою інтенсивністю (симетрія A_1) добре узгоджується з частотою максимуму смуги 316 см^{-1} , що спостерігається у виміряному спектрі. Це внутрішнє коливання відповідає площинному молекулярному деформаційному коливанню $\delta(\text{phO-CCC})+\delta(\text{ph-9b})$ та змінює відстань між атомами О і N, які є донором та акцептором у процесі фотоперенесення протона. Слід зазначити, що, згідно з розрахунками, для внутрішніх коливань у діапазоні $150\text{--}350\text{ см}^{-1}$ має місце зсув частот у бік більших значень по відношенню до частот відповідних коливань ізольованої молекули. Наявність зсуву узгоджується з порівнянням виміряних частот смуг КР кристалу з частотами, наведеними у літературі [37] для площинних коливань молекули в розчині.

Частоти найбільш інтенсивних смуг КР, отриманих за допомогою DFTB розрахунків та моделі орієнтованого газу в діапазоні нижче 150 см^{-1} демонструють добру відповідність з частотами смуг, що спостерігаються у виміряному спектрі. Розрахована інтенсивна смуга з частотою 37 см^{-1} , що пов'язана з повносиметричним A_1 лібраційним коливанням навколо головних осей інерції u та v є близькою до частоти вузької смуги 33 см^{-1} , що спостерігається в спектрі. Сильна вузька смуга, що спостерігається на частоті 40 см^{-1} , може бути віднесена до перекриття смуг,

викликаних повносиметричним A_1 лібраційним коливання навколо осей u та v (розрахована частота 46 см^{-1}) та змішаного коливання B_1 з розрахованою частотою 48 см^{-1} . Розрахована частота 50 см^{-1} повносиметричного A_1 коливання є близькою до частоти плеча 46 см^{-1} , що спостерігається. Це коливання є, згідно з обчисленнями, переважно лібрацією навколо довгої осі w молекули з найменшим моментом інерції. Смуга, що спостерігається при 62 см^{-1} відповідає B_1 лібраційному коливанню з розрахованою частотою 61 см^{-1} . Частота смуги в спектрі 70 см^{-1} близька до розрахованого значення 65 см^{-1} для трансляційно-лібраційного коливання з симетрією A_2 , а широка смуга з максимумом на частоті 85 см^{-1} може бути віднесена до близько розташованих по частоті лібраційного коливання з розрахованою частотою 74 см^{-1} (B_2) та трансляційно-лібраційних коливань з частотами 75 (A_1) і 80 см^{-1} (A_2). Розраховані смуги змішаних мод з частотами 96 (позаплощинне скручування, трансляційний рух вздовж кристалічної осі c разом із лібрацією навколо осі w із симетрією B_2) 109 і 140 см^{-1} (суперпозиція площинної деформації, позаплощинного скручування та лібрації навколо осі w з симетрією B_2) добре узгоджується з експериментальними смугами 102 , 115 і 140 см^{-1} . Проте, модельований спектр демонструє значною мірою якісне узгодження з експериментальним спектром, передбачаючи лише частоти найбільш інтенсивних смуг [85].

На рис. 3.12 представлено стоксову і антистоксову частини спектру КР малих частот кристалу НВО при $T = 300 \text{ К}$. Співвідношення інтенсивностей для всіх смуг КР, що спостерігаються в стоксовій і антистоксовій частинах спектра, знаходиться в добрій відповідності з відомим співвідношенням

$$\frac{I_c}{I_a} = \left(\frac{\omega_L - \omega_{0i}}{\omega_L + \omega_{0i}} \right)^4 e^{-\frac{\hbar\omega_{0i}}{k_B T}}, \quad (3.1)$$

де ω_L — частота збуджуючого лазерного випромінювання, ω_{0i} — частота решіткового коливання.

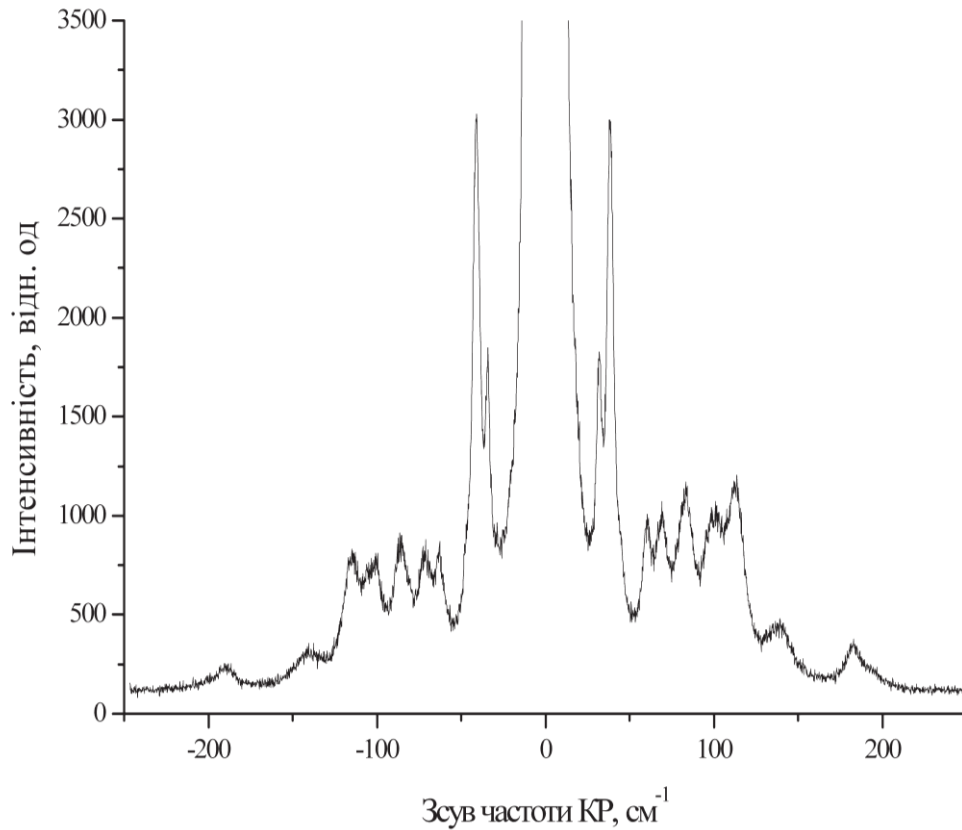


Рис. 3.12. Стоксова та антистоксова складові спектру КР для частот до 250 см^{-1} монокристала НВО при $T = 300 \text{ K}$

На рис. 3.13 показані спектри КР монокристала НВО, виміряні в області 15 – 250 см^{-1} при різних температурах [88]. При підвищенні температури спектри КР зберігали свою структуру, однак, характеристики всіх ліній КР зазнавали помітних змін: зменшувалася інтегральна інтенсивність, максимумами ліній зсувались у бік менших частот, а ширина зростала. З метою одержання кількісної інформації про залежність параметрів спектральних смуг проводився фітінг виміряних спектрів КР з використанням виразу для спектральної інтенсивності у вигляді:

$$I(\omega, T) = [n(\omega, T) + 1] \sum_{i=1}^{m_s} \frac{I_{0i} \omega \Gamma_i \omega_{0i}^2}{(\omega_{0i}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_i^2} + B, \quad (3.2)$$

де $n(\omega, T)$ – фактор Бозе-Ейнштейна;

m_s – число коливань;

Γ_I – загасання коливання (повна ширина лінії КР на половині висоти);

ω – поточна частота;

I_{0i} – множник, пропорційний інтегральній інтенсивності смуги;

ω_{0i} – власна частота коливання;

B – інтенсивність фону.

Фітінг був проведений за умови найменшої кількості смуг. Було виявлено, що для задовільного опису спектру є достатнім 12 смуг, результати фітінгу представлені в табл. 3.14. Слід зазначити, що, згідно з розрахунками частот за допомогою методів DFTB інтенсивностей смуг спектру КР у рамках моделі орієнтованого газу, такі смуги не будуть елементарними, тобто відповідати одному коливанню.

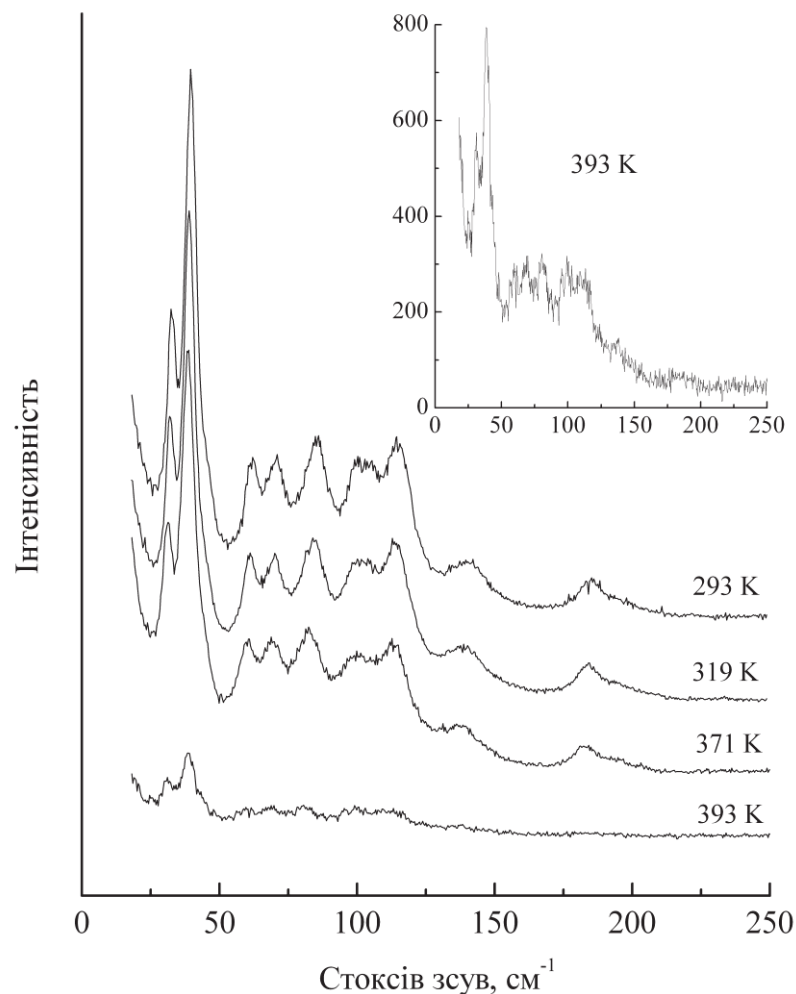


Рис. 3.13. Спектри КР монокристала НВО при різних температурах.

Таблиця 3.14

Температурна залежність параметрів смуг КР низькочастотних коливань
кристалічної решітки НВО

	293 К			319 К			370 К			393 К		
№	ω_0 , см ⁻¹	Γ , см ⁻¹	I_0 , відн. од.	ω_0 , см ⁻¹	Γ , см ⁻¹	I_0 , відн. од.	ω_0 , см ⁻¹	Γ , см ⁻¹	I_0 , відн. од.	ω_0 , см ⁻¹	Γ , см ⁻¹	I_0 , відн. од.
1	33	3	7600	32	4	6000	31	4	3800	31	4	800
2	40	5	30000	39	5	24000	39	6	17100	39	6	3100
3	46	6	4500	45	6	3600	45	7	2800	44	7	500
4	62	6	13500	61	6	11100	60	7	7700	60	8	1200
5	71	10	18900	70	10	15500	70	12	11400	69	12	2100
6	86	12	36000	85	12	29100	83	13	20400	82	14	3500
7	100	9	23000	98	10	20000	97	12	10000	97	13	2000
8	105	12	25000	104	12	21000	103	14	14000	102	15	3000
9	116	12	65000	115	13	53000	114	14	37000	113	15	6000
10	141	19	28300	140	20	25000	139	20	19000	138	23	3000
11	185	10	32000	184	10	27000	183	10	18000	182	11	1000
12	196	16	12000	196	17	10000	195	17	7000	192	18	600

З таблиці 3.14 видно, що частоти усіх смуг зміщуються у бік менших частот, а їх загасання зростають, при цьому як частоти, так і загасання смуг змінюються незначно: зміни частоти і загасання в даному температурному інтервалі не перевищує 4 см⁻¹. Температурна залежність спектра КР малих частот, що спостерігається, описується за допомогою використаної моделі головним чином зменшенням інтегральної інтенсивності смуг. Незначний зсув частот решіточних коливань, у бік зменшення зі збільшенням загасання обумовлено ефектами ангармонізму та температурним розширенням кристалу. Зменшення інтенсивності та збільшення ширини ліній КР вказують на високу концентрацію структурних дефектів при температурі 393 К, але при цьому не виявлено аномального уширення та зменшення інтенсивності якихось смуг по відношенню до інших. Смути з

максимумами на частотах 102 і 115 см^{-1} та 140 см^{-1} , що мають значний внесок лібраційного руху навколо головної осі з найменшим моментом інерції, також спостерігаються і при високій температурі, і таким чином, повної орієнтаційної розупорядкованості не досягається навіть при 393 К [83,89].

Інфрачервоний спектр поглинання полікристалічного НВО в діапазоні $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ представлений на рис. 3.14. У спектрі можна виділити дві області: $400\text{--}700\text{ см}^{-1}$, де розташовані інтенсивні вузькі смуги, та $1700\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, де знаходяться слабкі смуги та широка структурована смуга, що лежить у діапазоні $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$. Проведені розрахунки частот коливань ізольованої молекули НВО за допомогою методів DFT показують, що в діапазоні $3000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ знаходяться частоти валентних коливань зв'язків С-Н та О-Н.

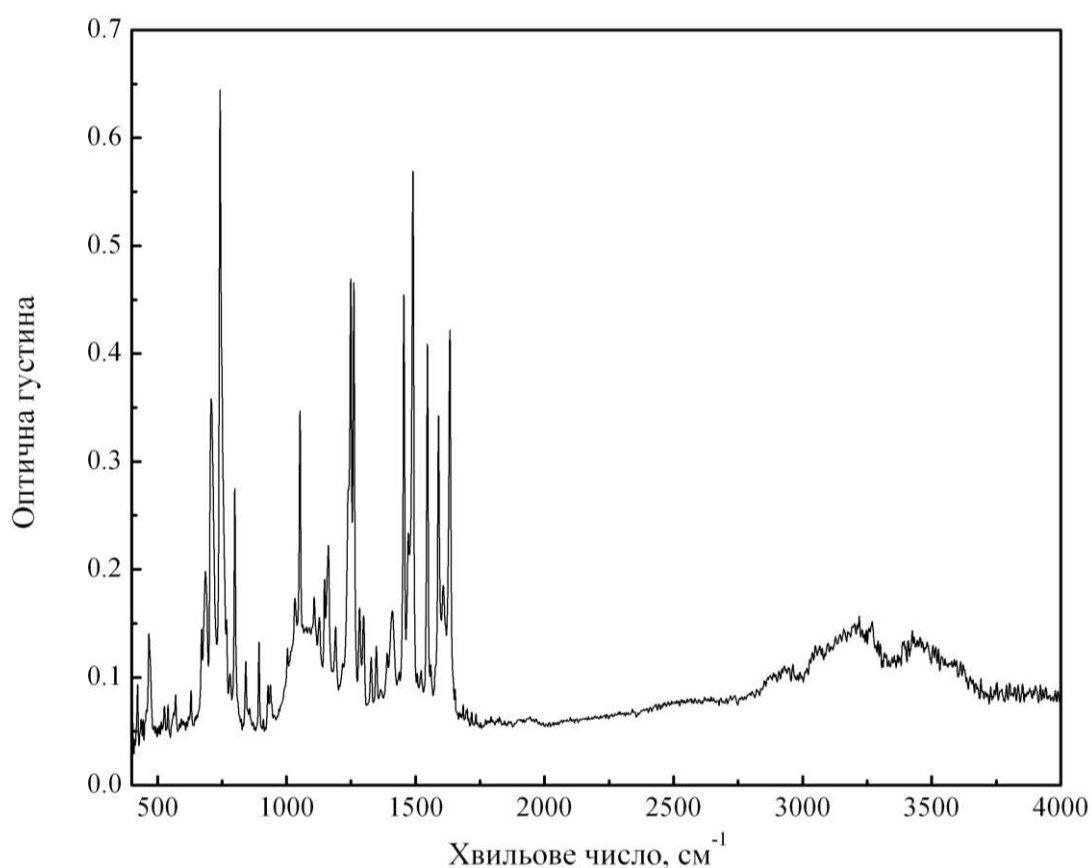


Рис. 3.14. Інфрачервоний спектр поглинання полікристалічного НВО в діапазоні $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$

Широка смуга в області частот валентного коливання зв'язку О-Н є характерної для ІЧ спектрів систем з водневим зв'язком і викликана ангармонічною взаємодією валентних коливань зв'язку ОН з низькочастотними модами, що змінюють відстань між атомами кисню та нітрогену, які утворюють водневий зв'язок [3]. Присутність такої смуги в спектрі полікристалічного зразка вказує на наявність водневого зв'язку за участі ОН групи у твердому фазовому стані. Згідно з розрахунками, коливання молекули НВО, за винятком валентних коливань зв'язків С-Н та О-Н, мають частоти нижче ніж 1650 см^{-1} , тому слабкі смуги в діапазоні частот $1650\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ є проявом комбінаційних коливань (спектр другого порядку).

Детальне порівняння ІЧ спектру полікристалічного НВО в діапазоні $400\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ зі спектром, змодельованим на основі DFT розрахунків нормальних мод коливань для ізолюваних молекул зі структурами I та II показано на рис. 3.15. Спектри були модельовані за допомогою гаусових функцій з шириною 6 см^{-1} . Розраховані частоти були масштабовані з використанням множника 0,98, який відрізняється від значення 0,967 [79], отриманого для усіх коливань великого набору речовин, але забезпечує кращу відповідність для коливань у даному діапазоні. Цей діапазон не включає валентні коливання СН, які мають більший ангармонізм та потребують меншого масштабуючого множника для частот, отриманих у наближенні гармонічних коливань [75].

Порівняння показує, що частоти та інтенсивності смуг, розрахованих для структури I добре узгоджуються з тими, що спостерігаються у виміряному спектрі за винятком області $670\text{--}780\text{ см}^{-1}$ [75,78]. Це узгоджується з результатами розрахунків коливань за допомогою методу DFTB, які передбачають, що коливання кристала в діапазоні частот $400\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ утворені внутрішніми коливаннями молекул, які є досить близькими до нормальних коливань ізолюваної молекули. ІЧ спектр поглинання НВО в діапазоні $670\text{--}780\text{ см}^{-1}$ містить смуги з частотами поблизу $671, 685, 708, 743, 768$ і 780 см^{-1} . Розраховані значення частот нормальних мод, виконані для структури I, становлять $671, 688, 734, 739, 743, 748$ і 771 см^{-1} . Широкі інтенсивні смуги з частотами 685 см^{-1} і 708 см^{-1} не відтворюються в модельованому спектрі. Ця відмінність може бути пов'язана зі зсувом частоти коливань, які

здійюють торсіонний рух групи OH, у кристалі, як це передбачають розрахунки решіткових коливань методом DFTB.

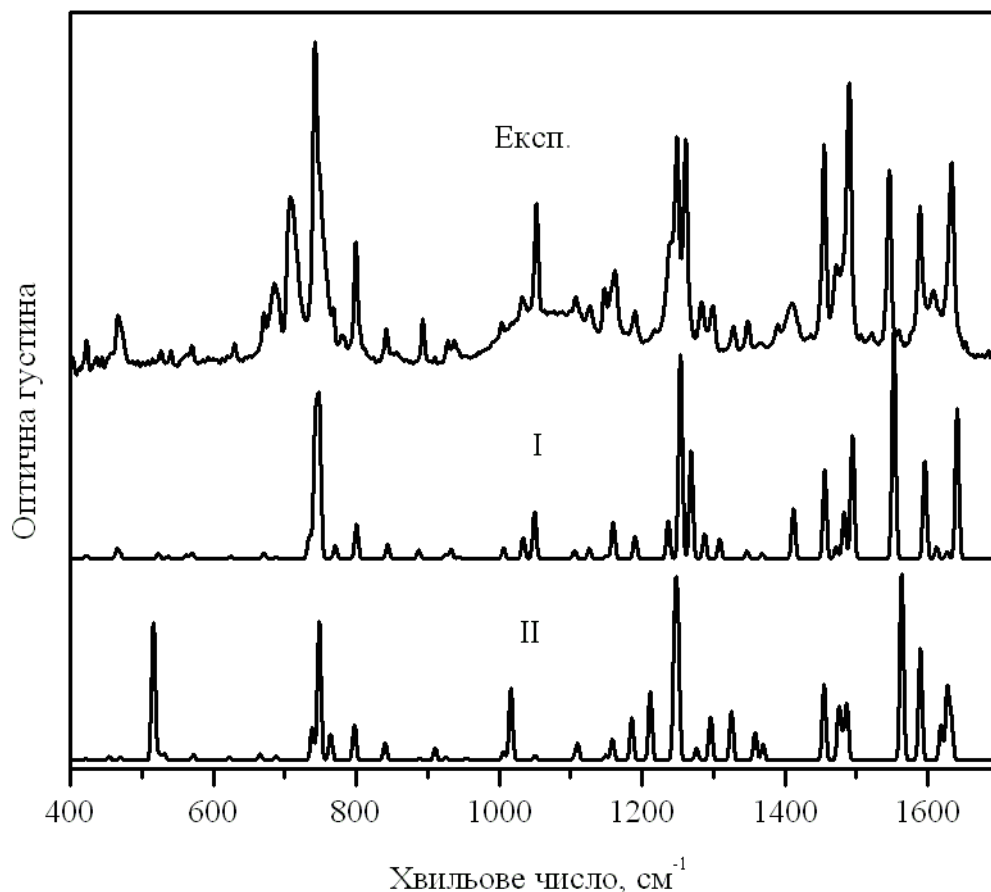


Рис 3.15. ІЧ спектр поглинання полікристалічного НВО в діапазоні 400–1700 см^{-1} та спектри, обчислені на основі DFT розрахунків нормальних мод коливань для різних поворотних ізомерів (структури I та II)

Розраховані смуги поглинання для коливань структури I з частотами 933, 944, 1050, 944, 1127, 1237, 1269, 1552 см^{-1} добре узгоджуються з експериментальним спектром, де спостерігаються смуги з частотами 937, 943, 1052, 1127, 1239, 1261 і 1546 см^{-1} . Це дозволяє припустити, що розрахунки надійно відтворюють частоти та форми таких коливань. У той же час смугам поглинання, розрахованим для структури II в експериментальному спектрі відповідають тільки дуже слабкі смуги з частотами 912, 953, 1218 і 1560 см^{-1} та відсутня смуга поблизу 1016 см^{-1} . Смуги 1107

і 1249 см^{-1} , частоти яких є близькими до розрахованих для коливань структури II $1110\text{ (}\delta(\text{phO-18a})+\delta(\text{ph-18a})\text{)}$ та $1246\text{ см}^{-1}\text{ (}\nu(\text{phO-7a})\text{)}$, віднесені до нормальних мод $\delta(\text{ph-18a})+\delta(\text{phO-18a})$ та $\nu(\text{ph-7a})+\nu(\text{phO-7a})$ структури I, для яких розраховані значення частот становлять 1105 і 1254 см^{-1} [75,78]. Таким чином, коливання кристалічного НВО в діапазоні частот вище 400 см^{-1} являють собою внутрішні коливання, подібні до коливань ізолюваних молекул, які мають структуру I з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком між атомами оксигену та нітрогену.

3.2. 2,5-біс-(2-бензоксазоліл)гідрокінон

Наявність двох бензоксазольних фрагментів у молекулі BBHQ обумовлює можливість існування трьох енольних структур із внутрішньомолекулярними водневими зв'язками $\text{OH}\dots\text{N}$ та $\text{OH}\dots\text{O}$ (структури I–III, рис. 3.16). Розрахунки методом DFT показують, що ізолювана молекула має найменшу енергію у випадку структури I із двома внутрішньомолекулярними водневими зв'язками $\text{OH}\dots\text{N}$. Група симетрії такої структури є C_{2h} . Структура II з внутрішньомолекулярними водневими зв'язками $\text{OH}\dots\text{N}$ та $\text{OH}\dots\text{O}$ є плоскою, її група симетрії – C_s . Енергія структури II є більшою на $0,25\text{ еВ}$ (значення, отримане методом DFTB становить $0,13\text{ еВ}$) по відношенню до енергії структури I. Різниця величин енергії структур II та I є близькою до значень, отриманих для подібних структур молекули НВО. Величина енергетичного бар'єру для обертання бензоксазольного фрагмента становить приблизно $0,58\text{ еВ}$, що також недостатньо для окремого існування таких структур. Співвідношення кількості структур II та I за розподілом Больцмана в два рази більше ніж відповідне значення для НВО, оскільки існують дві еквівалентні структури з водневими зв'язками $\text{OH}\dots\text{N}$ та $\text{OH}\dots\text{O}$, але теж порядку 10^{-4} . Структура III з двома водневими зв'язками $\text{OH}\dots\text{O}$ має ще вищу енергію, яка більша на $0,53\text{ еВ}$ за енергію структури I (DFTB значення складає $0,26\text{ еВ}$). Це означає рівноважну концентрацію порядку 10^{-8} при кімнатній температурі. Структура III має групу симетрії C_{2h} [75].

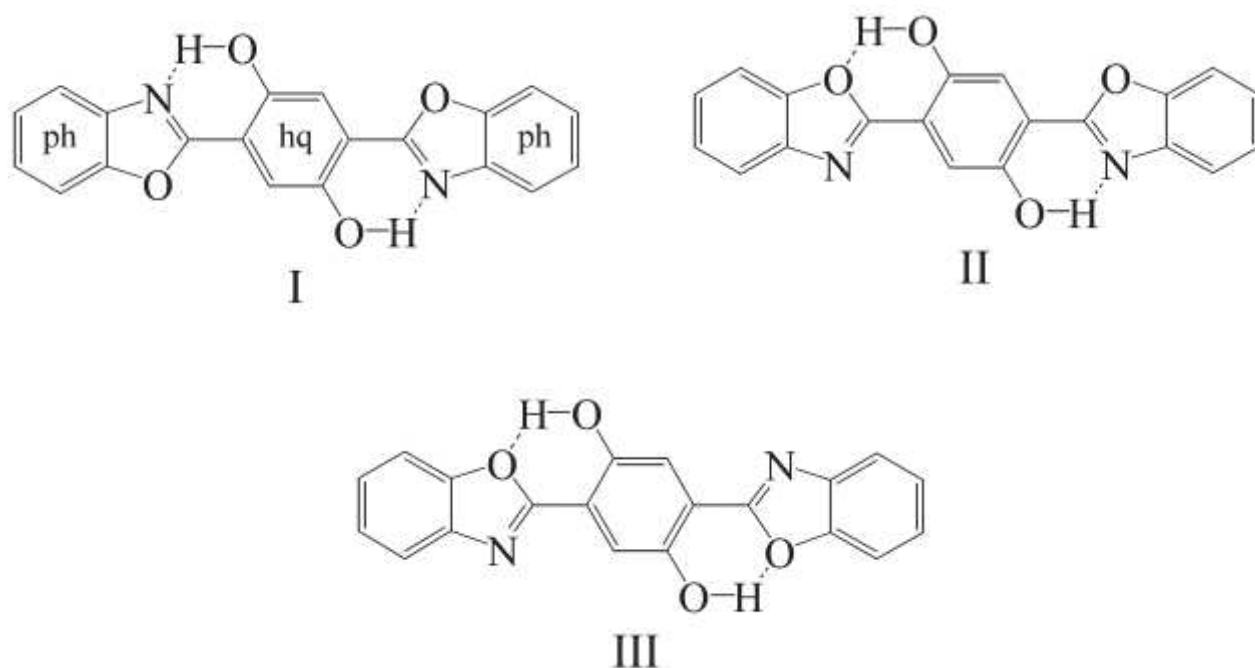


Рис. 3.16. Енольні структури молекули VBHQ з внутрішньомолекулярними водневими зв'язками

Деякі параметри структури, розраховані для ізольованої молекули, що має структуру I, наведено в табл. 3.15.

Таблиця 3.15

Геометричні параметри (Å, градус) структури молекули VBHQ (позначення для атомів показані на рис. 3.17)

Параметр структури	Розрахунок			Експ. [14]	Параметр структури	Розрахунок			Експ. [14]
	DFTB кр.	DFTB мол.	DFT мол.			DFTB кр.	DFTB мол.	DFT мол.	
C ₁ -C ₂	1,398	1,398	1,395	1,368	C _{1'} -C _{2'}	1,397	1,398	1,395	1,343
C ₂ -C ₃	1,412	1,412	1,407	1,360	C _{2'} -C _{3'}	1,412	1,412	1,407	1,378
C ₃ -C ₄	1,399	1,401	1,398	1,323	C _{3'} -C _{4'}	1,399	1,401	1,398	1,371
C ₄ -C ₅	1,398	1,400	1,386	1,478	C _{4'} -C _{5'}	1,398	1,400	1,386	1,361
C ₅ -C ₆	1,409	1,411	1,402	1,339	C _{5'} -C _{6'}	1,409	1,411	1,402	1,333
C ₆ -C ₁	1,407	1,408	1,397	1,472	C _{6'} -C _{1'}	1,407	1,408	1,397	1,433
C ₅ -O ₉	1,360	1,361	1,376	1,343	C _{5'} -O _{9'}	1,360	1,361	1,376	1,430

За літературними даними рентгенівських вимірювань [14], кристалічна решітка ВВНҚ належить до структурного класу $P2_1 (C_2^2)$ з 4 молекулами в елементарній комірці. Елементарна комірка є моноклінною, але величина кутів є близькою до 90° . Молекули в елементарній комірці займають загальні положення, тому позиційна група симетрії є C_1 . Структура решітки була розрахована методом DFTB за припущенням, що елементарна комірка складається з 4 молекулярних структур I, параметри решітки є фіксованими та дорівнюють параметрам на основі літературних даних з рентгеноструктурного аналізу [14] (рис. 3.18). Параметри структури молекул, що складають елементарну комірку, були оптимізовані по відношенню до мінімуму енергії решітки. Розраховані геометричні параметри молекулярних структур у кристалі є близькими до тих, що отримані для ізольованої молекули, відхилення двогранних кутів, що утворені бензоксазольним та фенольним фрагментами не перевищує 3° (див. табл. 3.15). Параметри структури молекулярних одиниць у кристалі наближено задовольняють операціям симетрії групи C_{2h} (табл. 3.16).

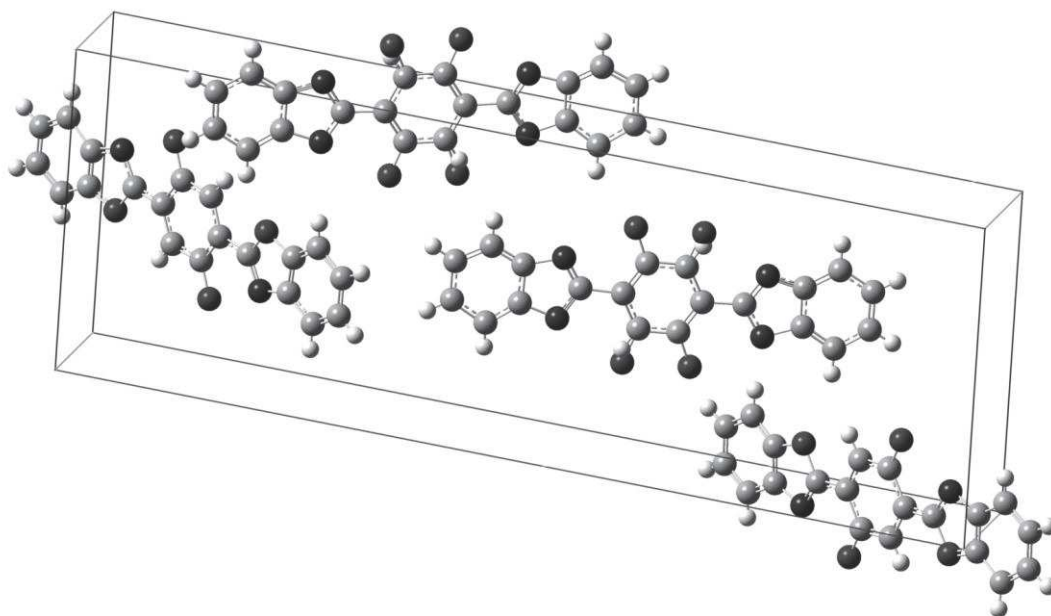


Рис. 3.18. Елементарна комірка кристала ВВНҚ (за даними [14])

Таблиця 3.16

Характери незвідних зображень точкової групи C_{2h}

	E	$C_2(z)$	i	σ_h
A_g	1	1	1	1
B_g	1	-1	1	-1
A_u	1	1	-1	-1
B_u	1	-1	-1	1

Для моделювання розупорядкованості було розраховано методом DFTB енергію молекулярних кластерів, які відповідають розташуванню молекул у кристалі. Кластер з 15 молекул містить одну молекулу з елементарної комірки та її найближчі сусідні молекули (рис. 3.19), розташування атомів відповідає оптимізованій періодичній структурі. Положення атомів оточуючих молекул утримувались фіксованими, положення атомів центральної молекули були оптимізовані по відношенню до мінімальної енергії кластера. Енергія була розрахована для трьох кластерів:

- 1) для структури, що відповідає ідеальному періодичному кристалу (рис.3.19);
- 2) для структури, в якій центральна молекула обернена на 180° навколо довгої осі (орієнтаційний дефект, рис. 3.20);

3) для структури, в якій центральна молекула має структуру III з внутрішньомолекулярними водневими зв'язками OH...O (розупорядкованість по орієнтації тільки гідрокінонного фрагмента, рис. 3.21).

Такі структури відповідають розупорядкованості положення гідрокінонного фрагмента, яка була використана для інтерпретації дифракції рентгенівських променів у роботі [14].

Найменшу енергію має кластер, який відповідає ідеальному періодичному кристалу, структура з орієнтаційним дефектом має більшу енергію на 0,55 еВ, кластер із конформаційним дефектом – на 0,75 еВ. Розрахунки показують, що переорієнтація молекули зі структурою I збільшує значення енергії на меншу

величину ніж переорієнтація фрагменту, але значення для енергії є занадто високими (рівноважна концентрація становить близько 10^{-10}) і обумовлені зменшенням відстані між атомом гідрогену гідроксильної групи та атомом гідрогену ароматичного кільця сусідньої молекули [76,77].

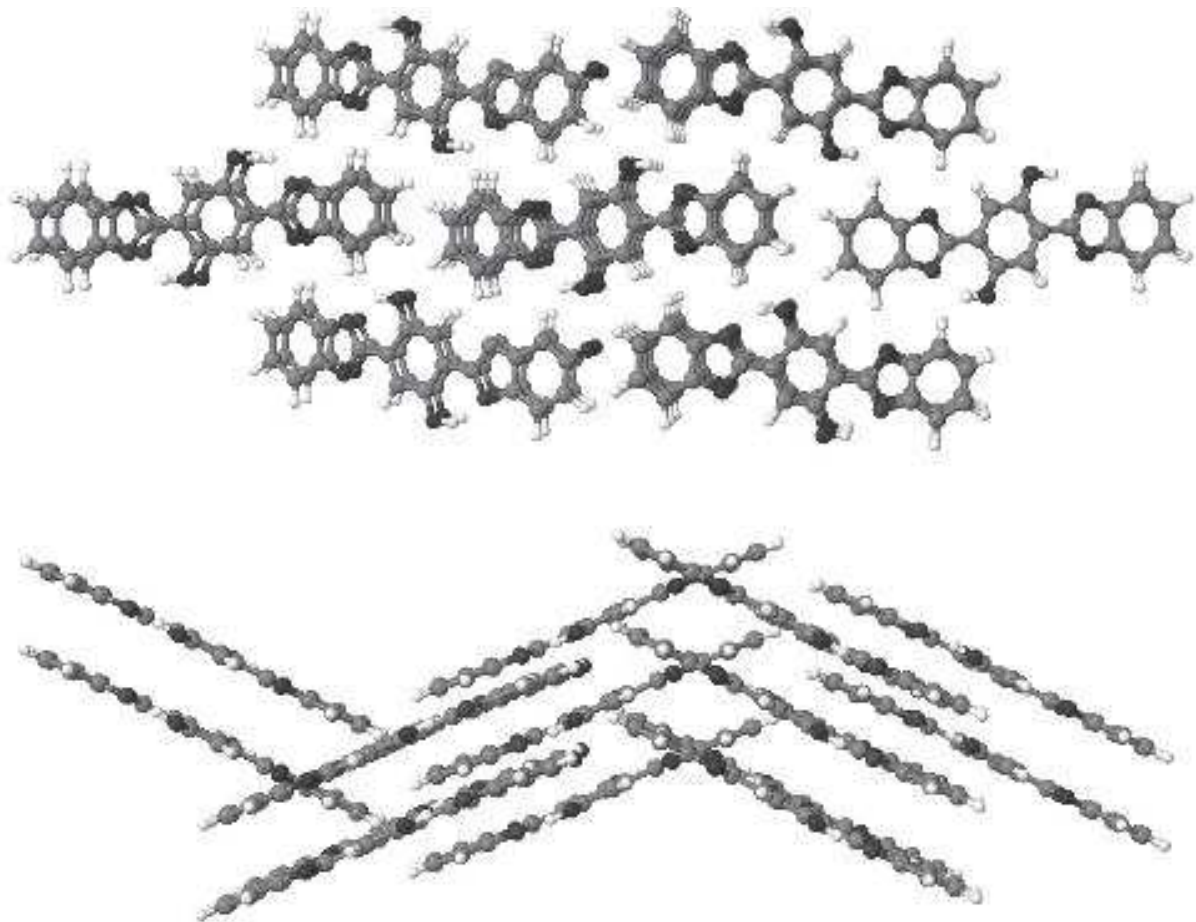


Рис. 3.19. Структура молекулярного кластера VBHQ

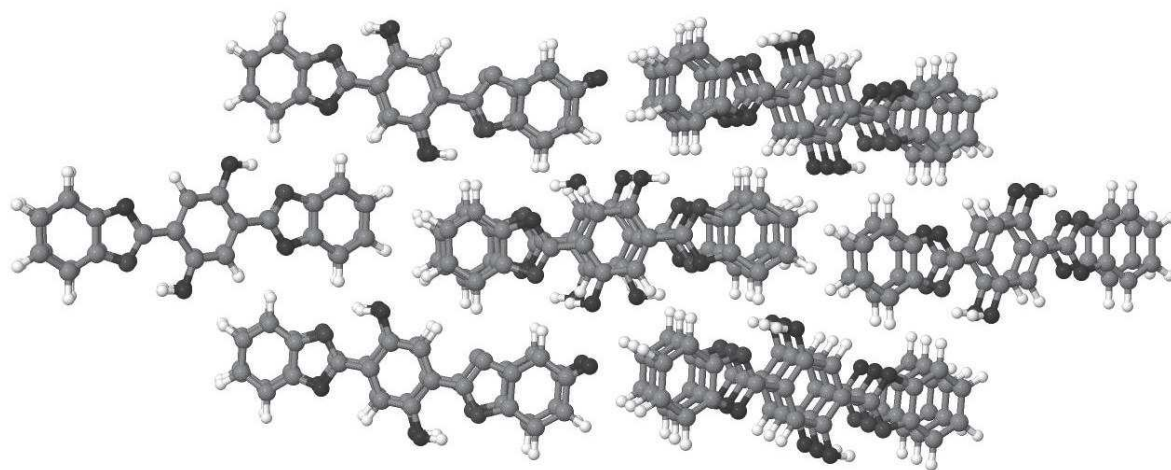


Рис. 3.20. Дефект структури кристала VBHQ: інша орієнтація молекули

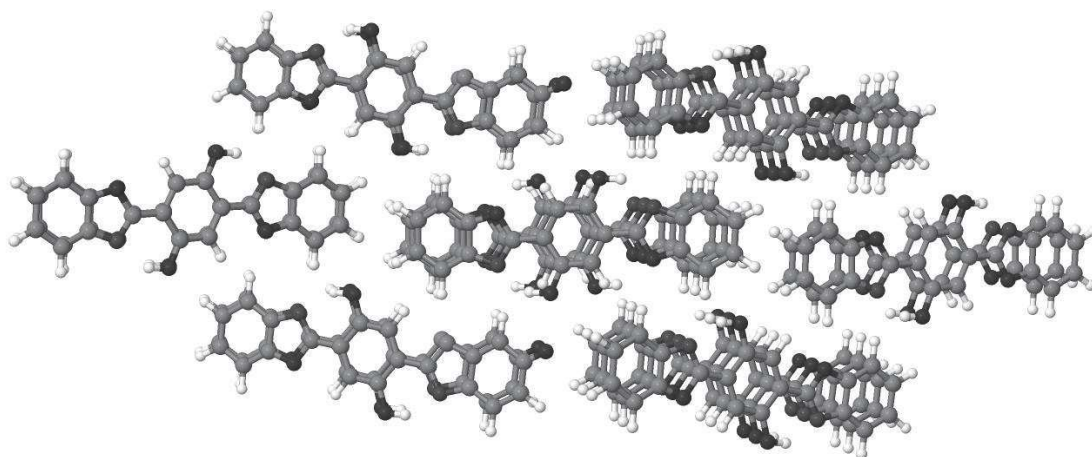


Рис. 3.21. Дефект структури кристала ВВНҚ: інша орієнтація гідрокінонного фрагмента

Молекулярні коливання структури І класифікуються як $37A_g + 17B_g + 18A_u + 36B_u$ (табл. 3.17). Наявність двох бензоксазольних груп обумовлює наявність великої кількості близьких за частотами нормальних мод, які належать до різних незвідних зображень. Окрім валентних коливань зв'язків ОН і СН, молекула ВВНҚ має 96 нормальних коливань, з яких 48 мод належать до незвідних зображень A_u та B_u і є активними в ІЧ спектрах. Ряд коливань, що належать до незвідних зображень A_g та B_g , мають частоти, які істотно відрізняються від частот коливань, активних у молекулярному ІЧ спектрі: 488, 552 A_g , 667 B_g , 706 A_g , 864 B_g , 919, 1018, 1226, 1267, 1326, 1415, 1526, 1585, 1661 cm^{-1} A_g (масштабовані значення частот коливань, отримані за допомогою методу B3LYP/6-31++G(d,p)).

Обертання бензоксазольного фрагмента знижує молекулярну симетрію ВВНҚ з C_{2h} до C_s , що передбачає істотні зміни у формах коливань для структури ІІ. Розрахунки демонструють, що є відмінність і у частотах. Структура ІІІ має таку ж саму C_{2h} симетрію як і структура І, тим не менш, теж є відмінності в коливальному спектрі (див. табл. 3.17) [75].

Таблиця 3.17

Розраховані (DFT B3LYP/6-31++G(d,p)) коливальні спектри структур I–III молекули

BBHQ (ω – частота коливання, $I_{\text{ГЧ}}$ – інтенсивність смуги в ГЧ спектрі поглинання,

S – симетрія)

N	Структура I				Структура II				Структура III			
	ω , см ⁻¹	0,98× ω , см ⁻¹	$I_{\text{ГЧ}}$, відн, од,	S	ω , см ⁻¹	0,98× ω , см ⁻¹	$I_{\text{ГЧ}}$, відн, од,	S	ω , см ⁻¹	0,98× ω , см ⁻¹	$I_{\text{ГЧ}}$, відн, од,	S
1	21	21	0,92	A _u	22	21	0,58	A''	22	21	0,50	A _u
2	44	43	0,00	A _u	30	29	0,49	A''	27	26	1,45	A _u
3	56	55	1,14	B _u	56	55	0,00	A''	37	36	0,00	B _g
4	64	63	0,00	B _g	56	55	0,52	A'	57	54	0,47	B _u
5	66	65	0,00	B _g	66	65	0,00	A''	67	64	0,00	B _g
6	117	114	0,09	A _u	113	111	0,21	A''	109	105	0,39	A _u
7	121	118	0,00	A _g	123	121	0,69	A'	126	121	0,00	A _g
8	182	179	2,44	A _u	178	175	2,05	A''	175	168	1,86	A _u
9	186	182	0,00	A _g	183	179	0,11	A'	181	173	0,00	A _g
10	212	208	0,00	B _g	211	207	0,06	A''	209	201	0,00	B _g
11	264	258	0,01	A _u	257	252	0,96	A''	257	247	1,85	A _u
12	265	260	0,00	B _g	264	259	0,01	A''	258	247	0,00	B _g
13	284	278	1,35	B _u	280	274	0,72	A'	275	264	1,42	B _u
14	305	299	0,00	A _g	302	296	0,17	A'	301	289	0,00	A _g
15	316	309	8,48	B _u	314	308	0,14	A''	312	300	0,40	A _u
16	316	310	0,00	A _u	319	313	8,03	A'	319	306	0,00	B _g
17	329	322	0,00	B _g	324	318	0,03	A''	322	309	8,10	B _u
18	422	413	0,00	B _g	421	413	0,48	A''	421	404	0,00	B _g
19	433	425	4,55	A _u	432	423	0,45	A''	431	414	0,00	A _u
20	459	450	0,00	B _g	453	444	21,53	A''	449	431	0,00	B _g
21	464	454	6,96	B _u	456	447	6,15	A'	450	433	6,56	B _u
22	472	463	8,57	A _u	476	466	0,17	A'	474	455	0,00	A _g
23	476	467	0,00	A _g	476	467	16,24	A''	476	457	139,11	A _u
24	499	489	0,00	A _g	484	474	64,88	A''	483	464	54,40	A _u
25	528	517	4,61	B _u	495	485	0,41	A'	487	468	0,00	B _g
26	564	552	0,00	A _g	526	516	2,67	A'	489	470	0,00	A _g
27	582	571	0,00	A _u	564	553	0,02	A'	525	504	2,91	B _u
28	583	571	0,00	B _g	582	571	0,01	A''	565	543	0,00	A _g
29	609	596	8,19	B _u	583	571	0,02	A''	582	559	0,04	A _u
30	633	620	0,00	A _g	607	595	7,33	A'	582	559	0,00	B _g
31	637	624	4,51	B _u	633	620	3,23	A'	607	583	6,36	B _u
32	639	626	5,02	A _u	637	624	1,36	A'	632	607	0,00	A _g
33	647	634	0,00	A _g	638	625	0,01	A''	636	611	8,30	B _u
34	681	667	0,00	B _g	648	635	2,09	A'	638	613	5,63	A _u
35	720	706	0,00	A _g	681	668	7,99	A''	649	624	0,00	A _g
36	724	710	0,00	B _g	717	703	0,43	A'	683	656	0,00	B _g
37	731	717	140,02	A _u	725	710	55,24	A''	715	686	0,00	A _g
38	748	733	0,00	B _g	741	726	18,33	A''	735	706	0,00	B _g
39	752	737	45,63	A _u	750	735	15,88	A''	743	714	10,75	A _u
40	755	740	0,00	B _g	755	740	23,03	A''	754	724	0,00	B _g
41	757	741	0,88	A _u	756	740	5,46	A''	755	725	56,40	A _u
42	768	753	0,00	B _g	767	751	10,43	A''	766	736	0,00	B _g
43	769	754	153,10	A _u	768	753	126,04	A''	768	737	108,84	A _u
44	803	787	37,63	B _u	801	785	36,63	A'	799	768	36,10	B _u
45	811	795	0,00	A _g	810	794	0,25	A'	810	778	0,00	A _g
46	850	833	82,32	B _u	846	829	97,41	A'	843	809	112,83	B _u
47	866	848	0,13	A _u	866	848	0,06	A''	866	831	0,19	A _u
48	866	849	0,00	B _g	866	848	0,09	A''	866	831	0,00	B _g

Продовження табл. 3.17

N	Структура I				Структура II				Структура III			
	ω , см ⁻¹	0,98× ω , см ⁻¹	I _ч , відн, од,	S	ω , см ⁻¹	0,98× ω , см ⁻¹	I _ч , відн, од,	S	ω , см ⁻¹	0,98× ω , см ⁻¹	I _ч , відн, од,	S
49	882	864	0,00	B _g	886	868	2,89	A''	895	860	0,00	B _g
50	902	884	25,43	A _u	905	887	7,22	A'	905	870	6,57	B _u
51	903	885	0,00	A _g	908	890	1,29	A'	906	870	0,00	A _g
52	911	893	9,00	B _u	914	896	24,69	A''	922	885	28,60	A _u
53	938	919	0,00	A _g	928	909	9,21	A'	926	889	0,00	A _g
54	947	928	0,00	B _g	946	927	10,65	A'	931	894	30,27	B _u
55	947	928	5,23	A _u	947	928	0,00	A''	947	909	0,00	B _g
56	960	941	16,07	B _u	947	928	5,13	A''	947	909	4,99	A _u
57	984	965	0,00	A _u	984	965	0,00	A''	986	947	0,01	A _u
58	985	965	0,00	B _g	986	966	0,01	A''	986	947	0,00	B _g
59	1023	1003	0,00	A _g	1010	990	9,51	A'	989	950	0,00	A _g
60	1027	1006	23,25	B _u	1026	1006	19,28	A'	1026	986	22,69	B _u
61	1039	1018	0,00	A _g	1028	1008	5,69	A'	1027	986	0,00	A _g
62	1081	1059	91,09	B _u	1082	1060	68,65	A'	1079	1036	72,65	B _u
63	1130	1107	0,00	A _g	1130	1107	7,17	A'	1130	1085	0,00	A _g
64	1131	1108	8,55	B _u	1132	1109	1,57	A'	1132	1087	18,71	B _u
65	1173	1150	1,45	B _u	1172	1149	2,80	A'	1172	1126	6,25	B _u
66	1173	1150	0,00	A _g	1173	1150	0,93	A'	1172	1126	0,00	A _g
67	1209	1185	0,00	A _g	1202	1178	86,27	A'	1196	1148	145,78	B _u
68	1211	1187	120,28	B _u	1209	1185	83,63	A'	1204	1157	0,00	A _g
69	1233	1209	79,60	B _u	1226	1202	12,70	A'	1221	1173	5,37	B _u
70	1251	1226	0,00	A _g	1238	1213	111,11	A'	1236	1187	0,00	A _g
71	1266	1241	348,85	B _u	1256	1231	61,14	A'	1241	1192	91,37	B _u
72	1280	1254	170,20	B _u	1272	1247	67,31	A'	1265	1215	0,00	A _g
73	1280	1254	0,00	A _g	1277	1252	4,65	A'	1274	1224	133,87	B _u
74	1293	1267	0,00	A _g	1280	1255	174,03	A'	1276	1225	0,00	A _g
75	1313	1287	0,00	A _g	1310	1283	10,02	A'	1295	1244	142,05	B _u
76	1314	1288	11,43	B _u	1312	1286	7,85	A'	1311	1259	0,00	A _g
77	1353	1326	0,00	A _g	1333	1307	23,74	A'	1322	1269	109,71	B _u
78	1368	1341	4,30	B _u	1344	1317	48,58	A'	1333	1281	0,00	A _g
79	1393	1365	0,00	A _g	1383	1355	76,08	A'	1363	1309	0,00	A _g
80	1396	1368	42,75	B _u	1388	1361	2,72	A'	1381	1327	253,68	B _u
81	1402	1374	96,16	B _u	1397	1369	35,46	A'	1388	1333	9,96	B _u
82	1443	1415	0,00	A _g	1423	1394	127,84	A'	1393	1337	0,00	A _g
83	1484	1454	102,03	B _u	1483	1453	0,62	A'	1483	1424	105,31	B _u
84	1485	1455	0,00	A _g	1484	1455	78,05	A'	1483	1425	0,00	A _g
85	1506	1476	16,34	B _u	1506	1476	1,87	A'	1508	1448	74,76	B _u
86	1511	1481	0,00	A _g	1510	1480	6,14	A'	1511	1451	0,00	A _g
87	1517	1487	95,74	B _u	1516	1486	62,99	A'	1515	1455	213,55	B _u
88	1534	1503	331,17	B _u	1524	1493	212,43	A'	1519	1459	7,79	B _u
89	1558	1526	0,00	A _g	1578	1546	279,43	A'	1577	1515	0,00	A _g
90	1599	1567	491,34	B _u	1591	1560	107,63	A'	1600	1536	397,17	B _u
91	1618	1585	0,00	A _g	1614	1581	120,77	A'	1605	1541	0,00	A _g
92	1645	1612	0,00	A _g	1647	1614	10,39	A'	1649	1584	0,00	A _g
93	1651	1618	41,64	B _u	1650	1617	25,01	A'	1650	1585	43,66	B _u
94	1660	1626	0,00	A _g	1660	1627	3,67	A'	1660	1594	0,00	A _g
95	1661	1628	12,74	B _u	1661	1628	7,11	A'	1661	1595	25,87	B _u
96	1695	1661	0,00	A _g	1692	1658	20,03	A'	1688	1621	0,00	A _g
97	3192	3128	6,04	B _u	3191	3128	3,28	A'	3191	3065	6,67	B _u
98	3192	3128	0,00	A _g	3192	3128	2,95	A'	3191	3065	0,00	A _g
99	3205	3141	20,91	B _u	3205	3141	10,60	A'	3205	3078	20,46	B _u
100	3205	3141	0,00	A _g	3205	3141	10,19	A'	3205	3078	0,00	A _g
101	3218	3153	18,93	B _u	3218	3153	9,07	A'	3218	3091	0,00	A _g
102	3218	3153	0,00	A _g	3218	3154	7,04	A'	3218	3091	14,36	B _u

Продовження табл. 3.17

N	Структура I				Структура II				Структура III			
	ω , см ⁻¹	0,98× ω , см ⁻¹	I _{пч} , відн. од.	S	ω , см ⁻¹	0,98× ω , см ⁻¹	I _{пч} , відн. од.	S	ω , см ⁻¹	0,98× ω , см ⁻¹	I _{пч} , відн. од.	S
103	3223	3159	15,55	B _u	3221	3157	10,48	A'	3221	3094	20,06	B _u
104	3223	3159	0,00	A _g	3223	3159	7,76	A'	3222	3094	0,00	A _g
105	3229	3164	1,19	B _u	3229	3164	0,82	A'	3231	3103	4,72	B _u
106	3230	3166	0,00	A _g	3232	3168	2,41	A'	3232	3104	0,00	A _g
107	3411	3343	844,01	B _u	3421	3353	422,04	A'	3760	3611	517,82	B _u
108	3418	3349	0,00	A _g	3760	3685	259,80	A'	3763	3614	0,00	A _g

Використання наближеного методу DFTB призводить до відмінностей коливального спектру від спектру, отриманого методом DFT, аналогічних описаним вище для молекули НВО (табл. 3.18).

Таблиця 3.18

Розраховані (DFT B3LYP/6-31++G(d,p) і DFTB) коливальні спектри структури I молекули ВВНҚ (ω – частота коливання, I_{пч} – інтенсивність смуги у ІЧ спектрі поглинання, S – симетрія)

N	DFT			DFTB		
	ω , см ⁻¹	I _{пч} , відн. од.	S	ω , см ⁻¹	I _{пч} , відн. од.	S
1	21	0,92	A _u	20	0,004	A _u
2	44	0,00	A _u	36	0,008	A _u
3	56	1,14	B _u	50	0,000	B _g
4	64	0,00	B _g	53	0,014	B _u
5	66	0,00	B _g	64	0,000	B _g
6	117	0,09	A _u	109	0,004	A _u
7	121	0,00	A _g	115	0,000	A _g
8	182	2,44	A _u	175	0,005	A _u
9	186	0,00	A _g	185	0,000	A _g
10	212	0,00	B _g	205	0,000	B _g
11	264	0,01	A _u	257	0,020	A _u
12	265	0,00	B _g	258	0,000	B _g
13	284	1,35	B _u	280	0,045	B _u
14	305	0,00	A _g	304	0,000	A _g
15	316	8,48	B _u	307	0,004	A _u
16	316	0,00	A _u	322	0,177	B _u
17	329	0,00	B _g	324	0,000	B _g
18	422	0,00	B _g	403	0,000	B _g
19	433	4,55	A _u	408	0,010	A _u
20	459	0,00	B _g	451	0,002	A _u
21	464	6,96	B _u	459	0,000	B _g
22	472	8,57	A _u	460	0,109	B _u
23	476	0,00	A _g	473	0,000	A _g
24	499	0,00	A _g	485	0,000	A _g
25	528	4,61	B _u	530	0,128	B _u
26	564	0,00	A _g	555	0,000	B _g
27	582	0,00	A _u	558	5,919	A _u

Продовження табл. 3.18

N	DFT			DFTB		
	ω , cm^{-1}	I_{TC} , відн. од.	S	ω , cm^{-1}	I_{TC} , відн. од.	S
28	583	0,00	B _g	561	0,508	A _u
29	609	8,19	B _u	562	0,000	B _g
30	633	0,00	A _g	567	0,000	A _g
31	637	4,51	B _u	609	0,055	B _u
32	639	5,02	A _u	609	0,051	A _u
33	647	0,00	A _g	632	0,000	A _g
34	681	0,00	B _g	646	0,038	B _u
35	720	0,00	A _g	654	0,000	A _g
36	724	0,00	B _g	671	0,000	B _g
37	731	140,02	A _u	713	0,889	A _u
38	748	0,00	B _g	714	0,000	B _g
39	752	45,63	A _u	723	0,000	A _g
40	755	0,00	B _g	724	0,000	B _g
41	757	0,88	A _u	724	0,300	A _u
42	768	0,00	B _g	745	0,000	B _g
43	769	153,10	A _u	746	3,318	A _u
44	803	37,63	B _u	808	1,079	B _u
45	811	0,00	A _g	811	0,000	B _g
46	850	82,32	B _u	813	0,689	A _u
47	866	0,13	A _u	817	0,000	B _g
48	866	0,00	B _g	817	0,006	A _u
49	882	0,00	B _g	840	0,000	A _g
50	902	25,43	A _u	866	0,000	B _g
51	903	0,00	A _g	866	0,054	A _u
52	911	9,00	B _u	874	0,876	B _u
53	938	0,00	A _g	895	0,000	B _g
54	947	0,00	B _g	895	0,000	A _u
55	947	5,23	A _u	919	0,000	A _g
56	960	16,07	B _u	926	0,125	B _u
57	984	0,00	A _u	966	0,000	A _g
58	985	0,00	B _g	987	0,111	B _u
59	1023	0,00	A _g	1051	0,000	A _g
60	1027	23,25	B _u	1052	0,064	B _u
61	1039	0,00	A _g	1071	0,000	A _g
62	1081	91,09	B _u	1097	0,299	B _u
63	1130	0,00	A _g	1132	0,000	A _g
64	1131	8,55	B _u	1132	0,008	B _u
65	1173	1,45	B _u	1163	0,153	B _u
66	1173	0,00	A _g	1164	0,000	A _g
67	1209	0,00	A _g	1175	0,000	A _g
68	1211	120,28	B _u	1188	1,509	B _u
69	1233	79,60	B _u	1214	10,827	B _u
70	1251	0,00	A _g	1236	0,000	A _g
71	1266	348,85	B _u	1254	1,200	B _u
72	1280	170,20	B _u	1258	0,000	A _g
73	1280	0,00	A _g	1287	0,944	B _u
74	1293	0,00	A _g	1287	0,000	A _g
75	1313	0,00	A _g	1306	0,000	A _g
76	1314	11,43	B _u	1347	3,142	B _u
77	1353	0,00	A _g	1356	0,000	A _g
78	1368	4,30	B _u	1375	4,831	B _u
79	1393	0,00	A _g	1402	0,000	A _g
80	1396	42,75	B _u	1413	4,661	B _u
81	1402	96,16	B _u	1455	2,359	B _u
82	1443	0,00	A _g	1456	0,000	A _g

Продовження табл. 3.18

N	DFT			DFTB		
	ω , cm^{-1}	I_{TC} , відн, од,	S	ω , cm^{-1}	I_{TC} , відн, од,	S
83	1484	102,03	B _u	1489	0,389	B _u
84	1485	0,00	A _g	1518	0,627	B _u
85	1506	16,34	B _u	1518	0,000	A _g
86	1511	0,00	A _g	1562	9,132	B _u
87	1517	95,74	B _u	1567	0,000	A _g
88	1534	331,17	B _u	1568	2,104	B _u
89	1558	0,00	A _g	1624	0,000	A _g
90	1599	491,34	B _u	1669	9,588	B _u
91	1618	0,00	A _g	1671	0,000	A _g
92	1645	0,00	A _g	1725	0,000	A _g
93	1651	41,64	B _u	1725	0,063	B _u
94	1660	0,00	A _g	1734	0,000	A _g
95	1661	12,74	B _u	1746	0,897	B _u
96	1695	0,00	A _g	1752	0,000	A _g
97	3192	6,04	B _u	3002	0,132	B _u
98	3192	0,00	A _g	3002	0,000	A _g
99	3205	20,91	B _u	3009	0,781	B _u
100	3205	0,00	A _g	3009	0,000	A _g
101	3218	18,93	B _u	3018	0,000	A _g
102	3218	0,00	A _g	3018	1,376	B _u
103	3223	15,55	B _u	3021	0,091	B _u
104	3223	0,00	A _g	3022	0,000	A _g
105	3229	1,19	B _u	3023	0,994	B _u
106	3230	0,00	A _g	3023	0,000	A _g
107	3411	844,01	B _u	3434	13,313	B _u
108	3418	0,00	A _g	3438	0,000	A _g

В області частот нижче 150 cm^{-1} молекула ВВНҚ, яка має структуру I, демонструє 7 коливань (немасштабовані значення частот, отримані за допомогою методу B3LYP/6-31++G(d,p)): 21, 66 та 117 cm^{-1} – позаплощинний вигін молекули; 44 та 64 cm^{-1} – торсіонні коливання; 56 та 121 cm^{-1} – площинні деформаційні коливання, які змінюють валентні кути зв'язків між бензоксазольними та гідрокінонним фрагментами. Такі площинні деформаційні коливання змінюють відстань між атомами N та O, які утворюють водневий зв'язок.

Розраховані власні вектори коливань кристалічної решітки ідеального кристала ВВНҚ задовольняють операціям симетрії точкової групи C_2 (табл. 3.19), ізоморфній просторовій групі C_2^2 . Розрахунки фононів виявляють, що в ВВНҚ також виникають зовнішні та змішані коливання з частотами нижче 150 cm^{-1} , а вище 150 cm^{-1} усі коливання є внутрішніми (табл. 3.20).

Таблиця 3.19

Характери незвідних зображень точкової групи C_2

	E	C_2
A	1	1
B	1	-1

Таблиця 3.20

Частоти ω_i (cm^{-1}), симетрія S, нормалізовані компоненти власних векторів коливань, які відповідають трансляціям вздовж осей кристала (a,b,c), обертанням навколо головних осей інерції молекули (u,v,w) та нормальним модам вільної молекули (1–9), фононів, розраховані для модельного кристалу. У таблиці наведені узагальнені координати з компонентами, які перевищують 0,05.

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ω_i	19	21	27	29	33	37	38	42	43	45
S	A	B	A	B	A	A	A	B	A	B
a	-0,01	-0,03	0,14	-0,02	-0,30	-0,12	-0,21	-0,31	-0,34	0,00
b	-0,02	0,01	0,39	-0,39	-0,22	0,03	-0,18	0,02	0,03	-0,01
c	0,33	0,35	0,00	0,01	-0,08	-0,01	0,08	-0,04	-0,01	0,06
v	-0,03	0,06	-0,21	-0,30	-0,04	-0,13	-0,01	0,36	-0,21	0,02
u	-0,26	0,33	-0,07	0,01	0,15	-0,16	-0,21	-0,05	0,28	0,17
w	-0,25	0,04	0,04	0,00	-0,24	-0,33	0,29	0,02	0,04	-0,27
1	-0,02	0,00	0,16	-0,09	0,14	-0,11	0,16	0,08	0,07	0,06
2	0,00	-0,03	-0,01	-0,02	0,09	0,25	-0,03	0,04	0,01	-0,27
3	0,02	-0,04	0,02	0,01	-0,02	0,12	0,04	-0,03	-0,07	0,19
4	-0,07	-0,09	0,01	0,00	-0,01	-0,06	0,03	0,06	-0,01	-0,18
5	0,00	-0,01	0,02	0,05	0,00	0,02	0,02	-0,11	0,00	0,02

N	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
ω_i	50	50	54	55	61	62	62	64	65	66
S	A	A	B	B	B	A	A	B	A	B
a	-0,20	0,12	-0,01	0,31	-0,19	-0,34	-0,18	0,02	-0,06	0,07
b	0,36	0,19	-0,28	-0,03	0,04	0,14	0,24	0,00	0,12	-0,07
c	0,00	0,00	-0,04	0,11	0,03	-0,02	0,00	-0,28	0,03	-0,30

Продовження табл. 3.20

N	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
u	-0,19	0,15	0,38	0,19	-0,21	0,13	0,29	-0,08	0,42	0,08
v	-0,07	0,31	0,08	-0,13	-0,01	-0,07	-0,10	0,34	0,01	0,29
w	0,04	-0,17	-0,02	0,05	0,00	0,07	0,03	-0,01	-0,01	-0,11
1	0,18	0,01	-0,04	-0,04	0,06	-0,38	0,07	0,04	0,11	-0,12
2	0,00	0,17	0,07	0,02	0,00	0,04	-0,04	0,09	0,10	-0,09
3	-0,02	-0,04	0,01	-0,25	-0,37	-0,02	-0,01	0,05	0,02	-0,14
4	0,00	-0,13	0,05	0,09	0,15	-0,02	0,03	0,18	-0,05	-0,02
5	0,03	-0,02	-0,04	-0,11	0,06	0,05	-0,05	0,07	-0,14	-0,05
6	0,03	0,03	-0,06	-0,04	0,02	0,11	0,05	0,03	0,02	0,00

N	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
ω_i	67	72	73	79	80	80	81	82	83	86
S	B	A	A	B	B	A	B	A	A	B
a	0,00	0,05	0,03	0,04	0,01	-0,02	-0,11	0,03	-0,07	0,00
b	-0,02	-0,01	0,05	-0,02	-0,07	-0,06	0,03	0,01	0,07	-0,06
c	-0,05	0,19	0,03	-0,09	-0,30	0,00	0,07	0,00	0,26	-0,25
u	0,00	-0,08	-0,09	-0,02	0,00	0,05	0,01	0,00	0,05	0,03
v	-0,18	0,18	0,03	0,12	-0,06	-0,06	-0,07	-0,07	0,27	-0,15
w	-0,21	0,17	-0,19	0,21	-0,14	-0,23	-0,03	-0,03	0,02	0,23
1	0,08	0,02	-0,23	0,08	-0,06	0,33	-0,46	0,00	-0,01	0,03
2	-0,18	0,35	-0,24	0,41	-0,04	-0,05	0,13	0,26	-0,22	-0,18
3	-0,03	0,10	-0,19	0,00	-0,29	-0,17	-0,02	0,14	0,12	0,24
4	0,36	-0,21	0,00	-0,02	-0,20	0,11	-0,04	0,38	0,16	-0,05
5	-0,03	0,01	0,07	0,03	-0,03	-0,16	0,04	0,06	0,03	-0,06
6	-0,02	-0,01	0,09	-0,05	-0,03	-0,05	-0,01	0,05	0,00	0,05
7	-0,02	0,04	0,00	0,00	-0,05	-0,02	0,03	0,02	0,08	-0,04
8	0,00	0,01	0,02	-0,03	-0,03	0,05	-0,05	0,04	-0,04	0,06

Продовження табл. 3.20

N	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
ω_i	87	90	92	98	99	104	108	109	111	119
S	B	A	B	B	B	A	A	A	B	A
a	0,01	0,02	0,02	0,03	0,00	0,04	0,03	0,00	0,00	-0,03
b	0,08	0,03	0,00	0,01	-0,02	0,00	0,02	0,00	0,01	-0,02
c	0,02	0,00	0,02	0,07	0,09	0,00	0,01	0,13	0,03	-0,05
u	0,03	0,02	0,00	0,02	-0,02	-0,04	-0,07	-0,04	0,08	-0,11
v	0,05	0,10	0,11	0,02	0,18	-0,07	0,03	0,06	0,04	-0,04
w	0,00	-0,04	0,08	-0,43	0,16	0,14	0,01	0,04	0,16	0,01
1	-0,44	-0,05	-0,07	0,08	0,11	-0,11	-0,12	-0,01	-0,03	-0,05
2	-0,10	0,06	-0,01	0,21	-0,20	0,25	-0,05	0,06	-0,22	-0,02
3	0,03	0,13	0,16	0,03	-0,19	-0,35	0,11	-0,40	-0,14	0,17
4	0,08	0,45	0,44	0,08	0,05	0,10	0,02	0,15	0,03	-0,02
5	-0,08	0,08	0,03	0,03	-0,29	-0,09	-0,46	-0,18	0,37	-0,38
6	0,13	0,03	0,02	-0,06	-0,01	0,05	0,08	0,00	-0,07	0,10
7	0,01	0,08	0,09	-0,01	-0,01	-0,05	0,04	-0,02	0,05	0,21

N	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
ω_i	121	127	128	128	129	136	137	142	145	189
S	B	A	B	A	B	B	A	B	A	A
a	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,06	-0,06	-0,01	-0,04	0,01
b	0,00	0,01	0,00	0,00	-0,01	-0,01	0,06	-0,06	0,08	-0,01
c	-0,02	-0,03	0,00	0,00	-0,04	0,00	-0,01	0,03	0,00	0,00
u	0,11	0,07	0,06	0,01	-0,03	0,11	-0,02	0,04	0,01	0,00
v	0,02	-0,04	-0,04	-0,07	-0,07	-0,01	-0,01	-0,01	0,00	0,00
w	0,03	-0,02	0,01	0,00	0,00	-0,02	0,00	-0,03	-0,03	0,00
1	-0,01	-0,01	0,04	0,02	0,00	0,02	-0,07	0,10	-0,11	0,01
2	-0,06	0,03	-0,04	0,03	-0,01	0,04	0,04	0,00	-0,01	0,00
3	-0,02	-0,13	-0,02	-0,06	0,00	-0,03	0,06	-0,08	-0,04	-0,01
4	0,04	-0,01	-0,06	-0,06	-0,03	-0,03	0,03	-0,02	0,02	0,00

Продовження табл. 3.20

N	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
5	0,34	0,14	0,17	0,02	-0,06	0,26	-0,10	0,05	-0,05	-0,02
6	-0,19	-0,08	-0,22	0,04	-0,04	0,40	-0,47	0,45	-0,46	0,03
7	-0,28	0,44	0,39	0,49	0,49	0,08	-0,04	0,05	0,05	0,00
8	0,00	-0,01	0,00	0,01	-0,02	0,05	-0,03	0,08	-0,09	0,01
9	0,00	0,00	0,00	-0,01	0,02	-0,01	-0,03	-0,03	0,04	-0,50
10	0,00	0,01	-0,01	0,00	-0,01	0,02	-0,01	0,02	0,00	0,05

N	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
ω_i	190	192	193	194	194	198	199	235	236	240
S	B	B	B	A	A	A	B	A	B	A
1	0,01	-0,03	0,02	-0,01	0,03	-0,03	-0,05	0,00	-0,02	-0,01
2	0,02	0,04	0,00	-0,05	0,00	-0,01	0,01	-0,01	-0,02	0,00
3	-0,01	0,00	0,03	0,02	-0,03	0,02	-0,02	0,02	-0,01	-0,02
4	0,00	-0,01	0,01	-0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
5	-0,01	-0,01	-0,03	-0,01	-0,02	-0,05	-0,05	-0,02	0,02	-0,02
6	-0,02	-0,04	0,03	-0,04	0,04	-0,07	-0,07	0,01	-0,02	-0,01
7	-0,01	-0,01	0,01	0,03	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	-0,01
8	0,17	0,48	-0,27	0,58	-0,25	0,28	0,39	-0,02	0,02	0,03
9	-0,47	0,17	-0,40	0,08	-0,29	-0,40	-0,28	0,03	0,01	0,05
10	0,01	-0,02	0,02	-0,03	-0,01	-0,04	-0,02	-0,51	0,51	0,48
11	0,01	0,02	0,01	-0,04	0,00	0,00	0,01	-0,05	0,00	0,02

N	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
ω_i	242	268	268	268	269	272	272	272	272	287
S	B	B	B	A	A	B	A	B	A	B
10	0,48	0,00	0,01	0,04	0,03	-0,01	0,01	0,00	0,01	-0,02
11	0,01	0,49	0,16	-0,49	-0,11	0,45	-0,47	0,12	0,06	0,06
12	0,02	-0,19	-0,44	0,11	0,48	0,24	-0,18	0,46	0,47	0,03
13	0,00	0,05	0,01	-0,09	-0,04	0,03	-0,08	0,05	-0,03	-0,49

Продовження табл. 3.20

N	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
ω_i	287	288	288	309	309	309	310	324	324	325
S	B	A	A	B	A	B	A	B	A	A
11	0,06	0,03	0,03	-0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	-0,02	-0,02
12	0,03	0,00	-0,09	0,01	-0,03	0,02	-0,01	0,00	0,01	0,03
13	-0,49	-0,50	0,02	-0,01	-0,04	0,04	0,00	-0,01	-0,01	0,00
14	0,02	0,03	0,49	0,03	0,01	-0,02	-0,01	0,00	-0,02	0,00
15	0,01	0,00	-0,01	0,49	0,50	-0,48	-0,48	0,11	0,04	0,00
16	-0,02	-0,01	0,01	0,10	0,00	-0,03	-0,03	-0,49	0,28	0,49
17	-0,02	-0,01	0,02	-0,06	-0,09	0,08	0,06	0,06	0,42	-0,01

N	81	82	83	84	85	86	87	88	89	-
ω_i	326	328	328	328	331	336	338	338	343	-
S	B	B	B	A	A	B	B	A	A	-
15	-0,01	-0,09	-0,05	0,09	0,06	0,00	0,01	-0,01	-0,01	-
16	-0,40	0,20	-0,07	-0,02	-0,41	0,09	0,18	-0,06	-0,02	-
17	-0,23	-0,44	-0,48	0,48	0,26	0,01	0,02	0,02	-0,09	-
18	0,17	-0,06	0,02	-0,09	-0,06	0,51	0,45	0,50	-0,48	-
19	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	-0,01	0,00	0,02	-0,05	-

Коливальні енергетичні спектри кристала та ізольованої молекули в області низьких частот, розраховані методом DFTB, показані на рис. 3.22. Переважно зовнішніми є коливання з частотами 19, 21, 27, 29, 33, 38, 42, 43, 54, 62 см^{-1} , при цьому зовнішні коливання є трансляційно-лібраційними. Коливання, в яких внесок зовнішніх та внутрішніх координат є співставним, мають частоти 37, 45, 50, 55, 61, 62, 64, 65, 66, 67, 72, 73, 79, 80, 83, 86, 98, 99, 104, 109, 111 та 119 см^{-1} . Решта коливань є переважно внутрішніми. Площинні коливання, що змінюють відстань між атомами у водневому зв'язку (частоти цих коливань складають, згідно з DFTB розрахунками, 53 та 115 см^{-1}), у кристалі дають помітний внесок до фононів з частотами 61, 64, 67, 72, 82, 83, 90, 92 та 119, 121, 127, 128, 128, 129 см^{-1} . У

коливаннях з частотами 61, 67 та 72 см^{-1} молекулярна мода 53 см^{-1} змішана з позаплощинними модами, трансляціями та лібраціями. Коливання з частотою 82 см^{-1} є переважно внутрішнім, але в цьому випадку містить і позаплощинні зміщення атомів. При коливаннях з частотами 90 та 92 см^{-1} , до яких внесок молекулярної моди є найбільшим, має місце лібрація і позаплощинне зміщення. Коливання з частотами 127, 128, 128 та 129 є переважно внутрішніми, зміщення атомів при яких є подібним до зміщень у відповідній молекулярній моді 115 см^{-1} . У коливаннях з частотами 119 та 121 см^{-1} така мода змішується з позаплощинними модами, а також супроводжується лібрацією молекули (див. табл. 3.20). Слід зауважити, що такий поділ коливань є наближеним.

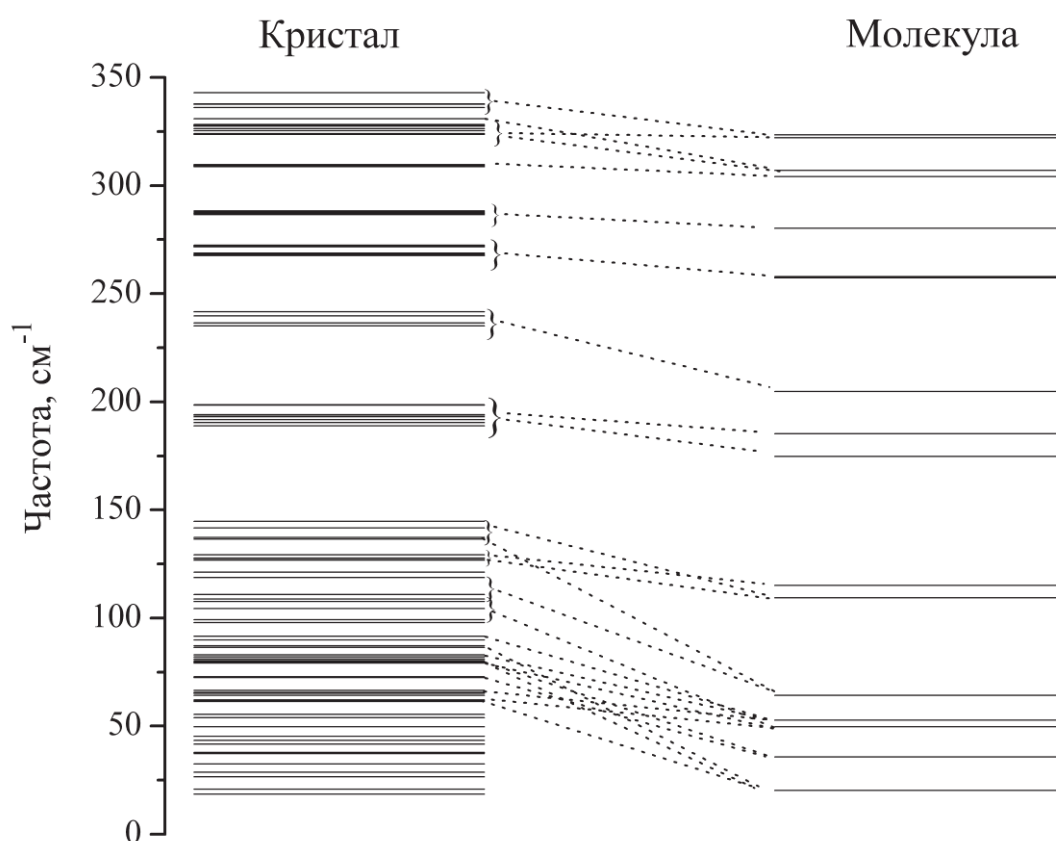


Рис. 3.22. Частоти коливань в області нижче 350 см^{-1} кристала та молекули VBNQ, розраховані з використанням методу DFTB

Внутрішні коливання зберігають подібність до нормальних мод ізольованої молекули, але кількість змішаних коливань більша ніж у випадку НВО. Це обумовлено наявністю нормальних молекулярних мод з частотами, що відрізняються на декілька см^{-1} , але належать різним незвідним зображенням. У кристалі симетрія молекули понижується до C_1 (табл. 3.21) і має місце таке змішування. Найбільший зсув частоти внутрішнього коливання решітки по відношенню до молекулярного коливання виявлено для позаплощинної моди 205 см^{-1} ($\rho(\text{ph-10b})$ бензоксазольних фрагментів). Величина зсуву становить 34 см^{-1} у бік вищих частот. Торсіонні коливання зв'язку ОН з частотами $555 (\text{B}_g)$ і $558 \text{ см}^{-1} (\text{A}_u)$ демонструють зсув у бік нижчих частот, який становить 26 см^{-1} . При цьому має місце змішування як між цими модами (пониження симетрії), так і з площинним коливанням з частотою 530 см^{-1} . Валентні коливання зв'язку ОН з частотами 3434 і 3438 см^{-1} також виявляють зсув приблизно на 23 см^{-1} і змішування в кристалі.

Таблиця 3.21

Кореляція між симетрією ізольованої молекули, позиційною симетрією та симетрією фактор-групи для внутрішніх коливань кристала BVHQ [80]

G_M	G_S	G_F
C_{2h}	C_1	C_2
A_g B_g A_u B_u	A	A B

Крім зазначених вище, помітне змішування знайдено для молекулярних мод з частотами $451 (\text{A}_u)$, $459 (\text{B}_g)$ і $460 (\text{B}_u)$; $561 (\text{A}_u)$, $562 (\text{B}_g)$ і $567 (\text{A}_g)$; $609 (\text{B}_u)$ і $609 (\text{A}_u)$; $723 (\text{A}_g)$, $724 (\text{B}_g)$ і $724 (\text{A}_u)$; $745 (\text{B}_g)$ і $746 (\text{A}_u)$; $808 (\text{B}_u)$, $811 (\text{B}_g)$, $813 (\text{A}_u)$, $817 (\text{B}_g)$ і $817 (\text{A}_u)$; $866 (\text{B}_g)$, $866 (\text{A}_u)$ і $874 (\text{B}_u)$; $895 (\text{B}_g)$ і $895 (\text{A}_u)$; $1051 (\text{A}_g)$ і $1052 (\text{B}_u)$; $1163 (\text{B}_u)$ і $1164 (\text{A}_g)$; 1287 і $1287 (\text{A}_g)$; $1455 (\text{B}_u)$ і $1456 (\text{A}_g)$; $1518 (\text{B}_u)$ і $1518 (\text{A}_g)$; $3002 (\text{B}_u)$ і $3002 (\text{A}_g)$; $3009 (\text{B}_u)$ і $3009 (\text{A}_g)$; $3018 (\text{A}_g)$ і $3018 (\text{B}_u)$; $3023 (\text{B}_u)$ і $3023 (\text{A}_g) \text{ см}^{-1}$. Однак, при змішуванні деякі коливання кристалів, пов'язані з цими молекулярними модами, зберігають один домінуючий компонент у розкладі на

молекулярні моди [76,77]. Відповідність молекулярних і кристалічних внутрішніх коливань для частот 808–817 та 1455, 1456 cm^{-1} наведено в табл. 3.22 та 3.23.

Таблиця 3.22

Розраховані параметри коливань кристалічної решітки ВВНҚ з частотами поблизу 810 cm^{-1} (ω_i – частота коливання решітки, ω_M – частота молекулярного коливання, S – симетрія, L – коефіцієнти розкладу за нормальними координатами ізолюваної молекули)

ω_i, cm^{-1}	S	ω_M, cm^{-1}	L	ω_i, cm^{-1}	S	ω_M, cm^{-1}	L
810	B	808	0,40	826	B	808	0,09
		811	-0,20			811	0,20
		813	-0,14			813	0,27
		817	-0,14			817	-0,21
		817	0,06			817	0,29
811	A	808	-0,39	826	A	808	0,09
		811	0,15			811	0,23
		813	0,21			813	0,24
		817	0,09			817	-0,29
		817	-0,14			817	0,22
811	B	808	-0,47	827	B	808	-0,05
		811	0,14			811	-0,20
		813	0,06			813	-0,20
		817	0,02			817	-0,30
		817	0,10			817	0,26
811	A	808	0,46	827	A	808	-0,05
		811	-0,08			811	-0,22
		813	-0,18			813	-0,19
		817	0,07			817	-0,25
		817	-0,04			817	0,31
814	A	808	0,13	830	B	808	0,00
		811	-0,08			811	-0,11
		813	0,35			813	0,12
		817	0,16			817	0,08
		817	0,30			817	0,13
814	A	808	0,03	830	B	808	0,01
		811	-0,20			811	0,38
		813	0,26			813	-0,30
		817	0,25			817	-0,34
		817	0,24			817	-0,27

Продовження табл. 3.22

$\omega_i, \text{см}^{-1}$	S	$\omega_M, \text{см}^{-1}$	L	$\omega_i, \text{см}^{-1}$	S	$\omega_M, \text{см}^{-1}$	L
814	B	808	0,08	830	A	808	0,02
		811	0,11			811	-0,10
		813	0,37			813	0,09
		817	-0,29			817	-0,08
		817	0,04			817	-0,11
815	B	808	0,01	831	A	808	-0,07
		811	-0,14			811	0,38
		813	0,30			813	-0,30
		817	-0,19			817	0,30
		817	-0,32			817	0,34
815	A	808	-0,15	826	B	808	0,09
		811	-0,32			811	0,20
		813	-0,11			813	0,27
		817	0,32			817	-0,21
		817	-0,05			817	0,29
815	B	808	-0,16	826	A	808	0,09
		811	-0,31			811	0,23
		813	0,07			813	0,24
		817	-0,11			817	-0,29
		817	-0,33			817	0,22
817	B	808	-0,28	827	B	808	-0,05
		811	-0,23			811	-0,20
		813	-0,11			813	-0,20
		817	-0,28			817	-0,30
		817	0,16			817	0,26
817	A	808	-0,29	827	A	808	-0,05
		811	-0,21			811	-0,22
		813	-0,14			813	-0,19
		817	-0,22			817	-0,25
		817	0,23			817	0,31

Таблиця 3.23

Розраховані параметри коливань кристалічної решітки ВВНҚ з частотами поблизу 1455 см^{-1} (ω_i – частота коливання решітки, ω_M – частота молекулярного коливання, S – симетрія, L – коефіцієнти розкладу за нормальними координатами ізолюваної молекули)

$\omega_i, \text{см}^{-1}$	S	$\omega_M, \text{см}^{-1}$	L	$\omega_i, \text{см}^{-1}$	S	$\omega_M, \text{см}^{-1}$	L
1453	A	1455	-0,48	1454	A	1455	0,09
		1456	0,10			1456	0,48
1453	B	1455	-0,48	1454	B	1455	0,12
		1456	0,09			1456	0,50
1453	A	1455	0,35	1454	B	1455	-0,37
		1456	-0,36			1456	0,35
1454	B	1455	0,34	1455	A	1455	0,37
		1456	0,34			1456	0,36

Тим не менш, у рамках моделі орієнтованого газу ІЧ спектр поглинання порошку є подібним до спектру ізолюваної молекули, що обумовлено центросиметричною структурою молекули. При змішуванні молекулярна мода, що має парну симетрію, не дає внеску до інтенсивності смуги змішаного коливання за умови однакових похідних дипольного моменту відносно зміщень атомів в ізолюваній молекулі та в кристалі (рис. 3.23).

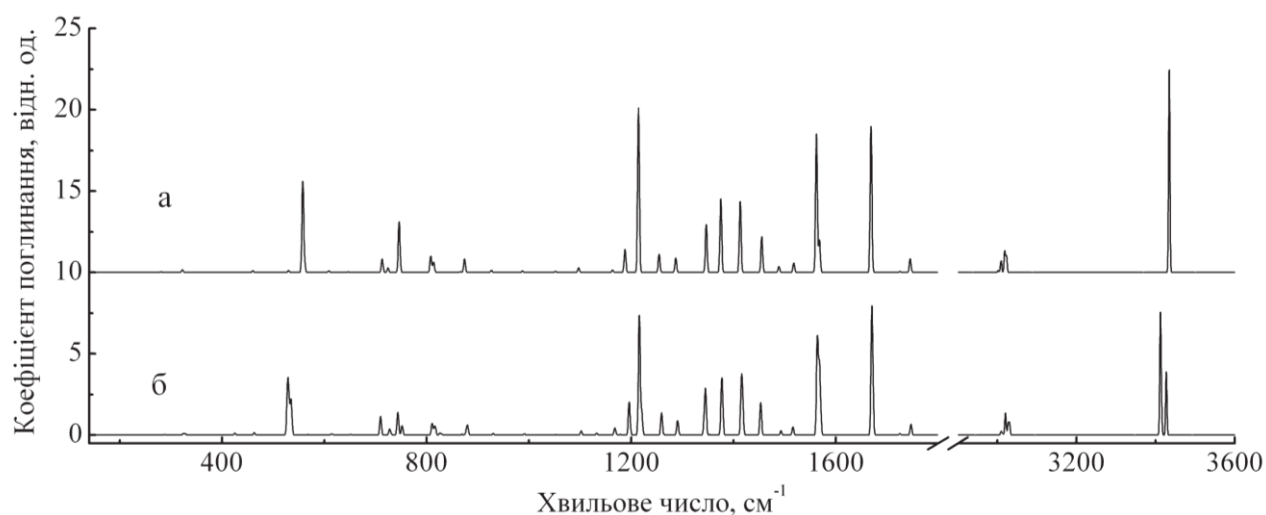


Рис. 3.23. ІЧ спектр поглинання ВВНҚ, розрахований методом DFTB: а) ізолюваної молекули; б) полікристалічного зразка за моделлю орієнтованого газу

ІЧ спектр ВВНҚ у твердому стані (рис. 3.24) також складається з області інтенсивних смуг 400–1700 см^{-1} , що відповідає коливанням за винятком валентних коливань зв'язків ОН та С-Н, та широку структуровану смугу в діапазоні 2700–3600 см^{-1} , характерну для систем з водневим зв'язком. В області 1650–2400 см^{-1} спостерігаються смуги поглинання другого порядку, кількість комбінаційних смуг є меншою ніж у спектрі НВО. Широка смуга в області 2900–3600 см^{-1} виявляє більш помітну структуру, ніж відповідна смуга в спектрі НВО. ВВНҚ має молекулярну структуру з симетрією C_{2h} , тому в ІЧ спектрі молекули будуть активні лише коливання, антисиметричні по відношенню до інверсії (A_u , B_u) [76,77].

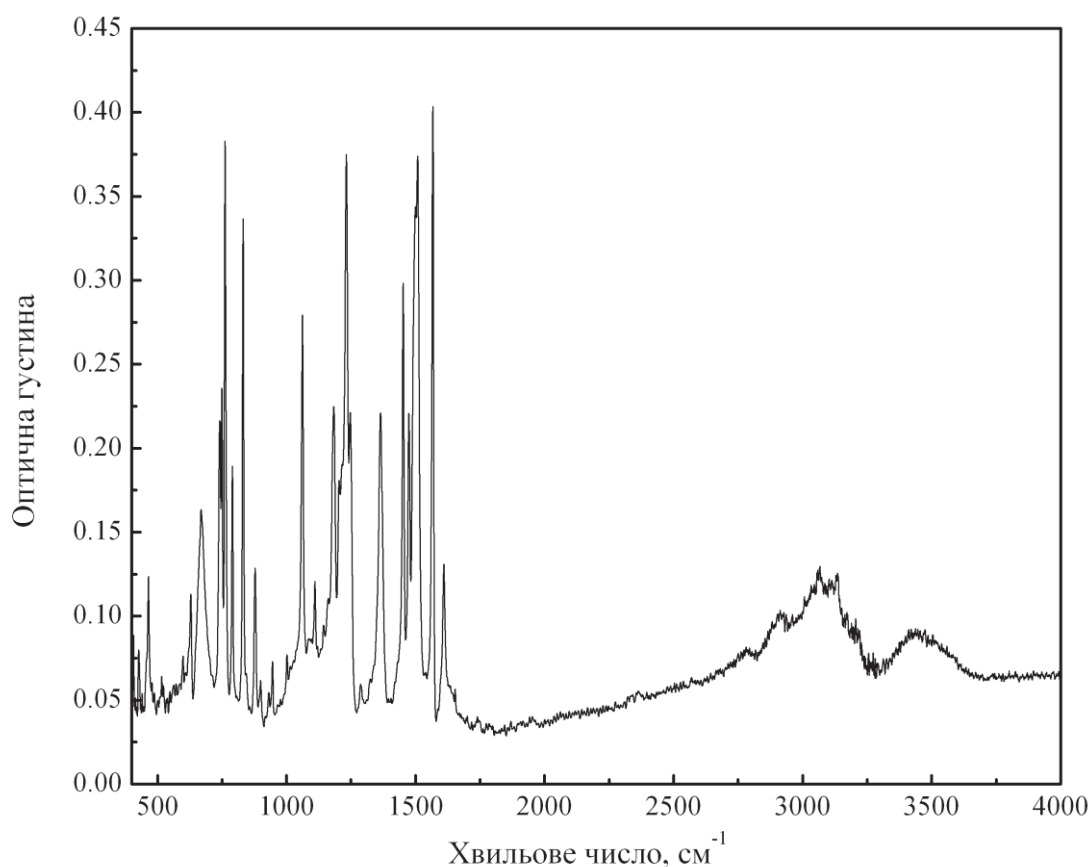


Рис. 3.24. Інфрачервоний спектр поглинання полікристалічного ВВНҚ в діапазоні 400–4000 см^{-1}

Порівняння спектру BVHQ у твердому стані в діапазоні 400–1700 cm^{-1} з модельованими молекулярними спектрами структур I–III показано на рис. 3.25. З порівняння видно, що модельований молекулярний спектр структури I добре узгоджується з експериментальним, крім смуг, які знаходяться в області 660–770 cm^{-1} .

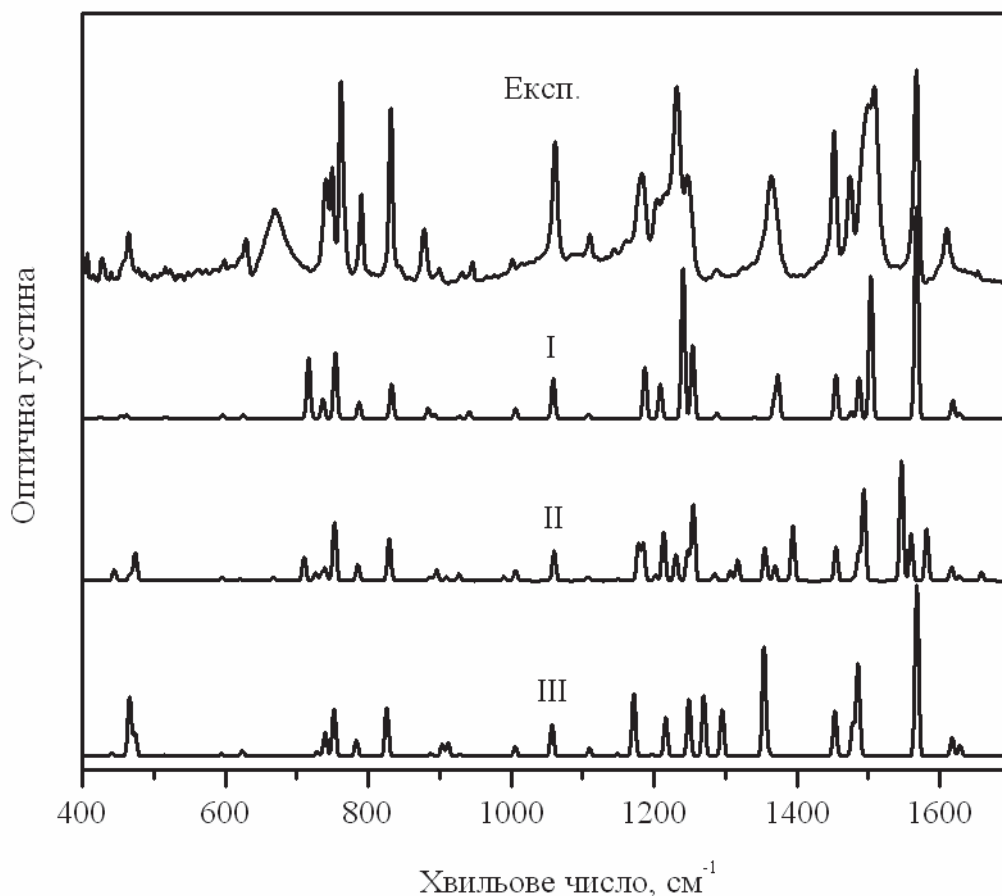


Рис 3.25. ІЧ спектр поглинання полікристалічного BVHQ в діапазоні 400–1700 cm^{-1} та спектри, обчислені на основі DFT розрахунків нормальних мод коливань для структур I–III ізольованої молекули

Область 660–770 cm^{-1} містить чотири смуги з частотами 669, 741, 749 і 761 cm^{-1} , при цьому смуга з частотою 669 cm^{-1} є широкою та асиметричною. Ця широка смуга не має відповідності в модельованих молекулярних спектрах усіх трьох структур I–III. Згідно з DFT розрахунками, в даному діапазоні лежить 10

молекулярних нормальних коливань, але тільки 4 з частотами 717, 737, 741 і 754 см^{-1} , які належать до незвідного зображення A_u , є активними в ІЧ спектрі. Кількість ІЧ активних молекулярних коливань співпадає з кількістю смуг у спектрі полікристалічного зразка, однак, розрахована інтенсивність ІЧ смуги для нормального коливання з частотою 741 см^{-1} , яке являє собою торсіонні коливання ароматичних кілець, є низькою. Нормальне коливання з частотою 717 см^{-1} характеризується практично тільки зміною двогранного кута, що містить зв'язок ОН (торсіонне коливання групи ОН); нормальні коливання з частотами 737 і 754 см^{-1} є позаплощинними коливаннями зв'язків СН, змішаних з торсіонними коливаннями бензоксазольних та гідрокінонного фрагментів, у той час як нормальне коливання з частотою 741 см^{-1} є переважно торсіонними коливаннями бензоксазольних та гідрокінонного фрагментів. Велика різниця між розрахованим значенням частоти торсіонного коливання групи ОН ізольованої молекули та широкою смугою, що присутня у спектрі, може бути обумовлена суттєвим зсувом частоти таких коливань у кристалі, як передбачають розрахунки методом DFTB. Розрахована частота торсіонного коливання групи ОН для структури II з водневим зв'язком ОН...О зсунута в бік низьких частот до значення 466 см^{-1} .

Обертання бензоксазольного фрагмента знижує молекулярну симетрію ВВНҚ з C_{2h} до C_s , що передбачає істотні зміни в ІЧ спектрі для структури II. Розрахунки для структури II передбачають появу в ІЧ спектрі смуг з частотами 910, 990, 1230, 1306, 1317, 1394, 1546, 1582 см^{-1} . Порівняння з вимірним спектром показує, що спостерігаються дуже слабкі або не спостерігаються смуги, які можуть бути віднесені до молекулярних коливань з частотами 989 (валентне коливання зв'язку СО оксазолу), 1306 (площинне деформаційне коливання групи ОН та валентне коливання зв'язку СО оксазолу), 1317 (валентне коливання СС гідрокінону та площинне деформаційне коливання групи ОН), 1394 (площинне деформаційне коливання групи ОН та валентне коливання зв'язку СО оксазолу), 1546 і 1582 см^{-1} (площинне деформаційне коливання групи ОН та валентне коливання зв'язку $C=N$). Структура III має таку ж саму C_{2h} симетрію, як і структура I, тим не менш, розрахований ІЧ спектр структури III включає до себе смуги з частотами 903 ($\rho(hq-$

17b)), 912 ($\delta(\text{оксазол-OCN}) + \delta(\text{hq-15})$), 1269 та 1295 cm^{-1} ($\delta(\text{ph-3}) + \delta(\text{hq-ОН}) + \nu(\text{oxazole-CO})$), які не спостерігаються в експериментальному спектрі [75].

Таким чином, коливальний спектр полікристалічного ВВНҚ в області частот вище 400 cm^{-1} відповідає коливальному спектру молекулярних структур з двома внутрішньомолекулярними ОН...N водневими зв'язками. Цей результат вказує на те, що у полікристалічному ВВНҚ переважають такі конформації молекули.

3.3. 2,5-біс-(2-бензоксазоліл)фенол

Наявність двох бензоксазольних фрагментів та низька симетрія молекули DBP обумовлює можливість існування чотирьох енольних структур з внутрішньомолекулярними водневими зв'язками ОН...N та ОН...О (структури I–IV на рис. 3.26). Розрахунки показують, що всі ці структури є плоскими (група симетрії C_s), найменшу енергію має структура I із внутрішньомолекулярним водневим зв'язком ОН...N. Структура II має енергію лише на 0,01 еВ більшу за енергію структури I, у той же час енергія структури III більша на 0,25 еВ, що є близьким до відповідного співвідношення енергій структур I та II НВО. Величина енергії перехідних станів для обертання бензоксазольних фрагментів становить 0,60 еВ для обертання фрагмента ph1, що утворює водневий зв'язок, та 0,31 еВ для обертання фрагмента ph2. Величина бар'єру для обертання фрагмента ph1 є близькою до відповідної величини для молекули НВО та є недостатньою для окремого існування таких структур. Оцінка рівноважної відносної кількості молекул різних структур при кімнатній температурі з використанням розподілу Больцмана дає значення порядку 10^{-4} для структури III та 0,6 для структури II по відношенню до кількості структур I, що мають найменшу енергію [75, 90].

Розрахунки коливальних спектрів структур ізольованих молекул I–IV передбачають їх відмінності (табл. 3.24 та 3.25).

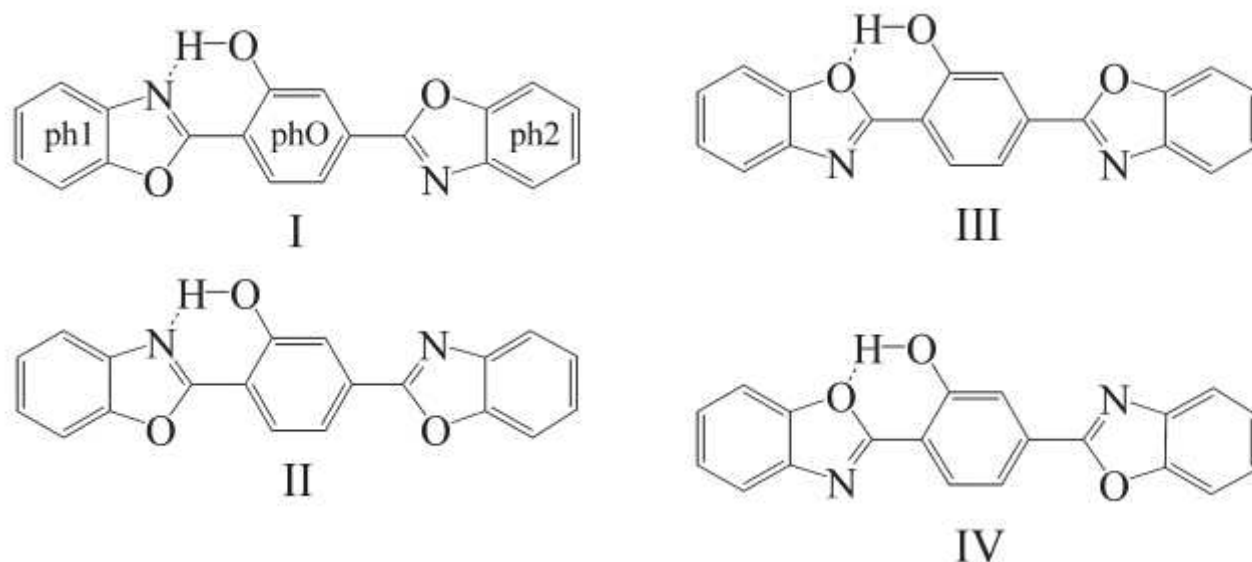


Рис. 3.26. Структурні формули енольних структур молекули DBP із внутрішньо молекулярним водневим зв'язком

Таблиця 3.24

Розраховані (DFT B3LYP/6-31++G(d,p)) коливальні спектри структур I та II молекули DBP

	Структура I				Структура II			
	ω , см ⁻¹	$0.98 \times \omega$, см ⁻¹	$I_{\text{пч}}$, відн. од.	S	ω , см ⁻¹	$0.98 \times \omega$, см ⁻¹	$I_{\text{пч}}$, відн. од.	S
1	22	22	0,63	A''	23	23	0,24	A''
2	35	34	0,30	A''	33	33	0,10	A''
3	51	50	0,86	A'	51	50	0,31	A'
4	66	65	0,29	A''	65	64	0,10	A''
5	68	67	0,01	A''	68	67	0,00	A''
6	121	118	0,12	A'	122	120	1,19	A'
7	130	128	1,78	A''	131	128	1,74	A''
8	182	178	0,04	A'	181	177	0,04	A'
9	210	205	0,12	A''	208	204	0,12	A''
10	250	245	0,21	A''	251	246	0,09	A''
11	263	257	0,27	A''	262	257	0,39	A''
12	265	260	0,04	A''	265	259	0,00	A''
13	288	282	2,70	A'	286	281	1,60	A'
14	310	304	4,14	A'	308	302	4,09	A'
15	319	312	0,01	A''	316	310	0,01	A''
16	379	372	1,11	A'	383	375	1,03	A'
17	386	379	0,01	A''	388	380	0,01	A''
18	434	426	5,17	A''	434	425	5,16	A''
19	445	436	0,36	A''	445	436	0,10	A''
20	476	467	7,38	A''	477	467	7,73	A''
21	485	475	2,50	A'	486	476	2,42	A'
22	522	512	2,29	A'	522	511	1,51	A'
23	555	543	1,13	A'	556	544	0,61	A'
24	571	560	2,05	A'	572	561	2,08	A'
25	582	571	0,07	A''	583	571	0,01	A''

Продовження табл. 3.24

26	584	572	0,26	A''	584	573	0,17	A''
27	600	588	0,16	A'	601	589	0,02	A'
28	615	603	2,33	A''	614	602	2,69	A''
29	620	608	6,88	A'	617	605	6,32	A'
30	636	623	3,83	A'	635	622	3,98	A'
31	638	625	1,30	A'	638	625	3,77	A'
32	697	683	0,88	A''	695	681	1,31	A''
33	709	695	2,36	A'	709	695	2,65	A'
34	739	724	0,10	A''	737	722	0,26	A''
35	750	735	27,58	A''	749	734	21,59	A''
36	754	739	2,78	A''	754	739	10,42	A''
37	757	741	39,86	A''	757	742	51,65	A''
38	761	746	6,24	A''	760	745	1,40	A''
39	767	751	114,55	A''	766	751	111,05	A''
40	777	762	82,95	A''	775	759	77,99	A''
41	811	795	2,18	A'	811	795	0,44	A'
42	827	811	45,20	A'	827	810	44,96	A'
43	846	829	15,55	A''	838	821	15,24	A''
44	865	848	0,15	A''	865	848	0,09	A''
45	865	848	0,08	A''	865	848	0,14	A''
46	900	882	14,67	A'	903	885	8,21	A'
47	902	884	12,84	A''	906	888	2,73	A'
48	905	887	6,80	A'	912	894	12,29	A''
49	918	900	11,93	A'	917	898	19,10	A'
50	946	927	2,51	A''	946	927	2,40	A''
51	947	928	2,69	A''	947	928	2,79	A''
52	951	932	8,04	A'	950	931	5,71	A'
53	976	957	19,05	A'	962	942	50,72	A'
54	981	962	0,11	A''	974	954	0,37	A''
55	984	964	0,00	A''	984	964	0,00	A''
56	984	964	0,00	A''	984	964	0,00	A''
57	1026	1005	11,84	A'	1025	1005	12,02	A'
58	1027	1006	10,86	A'	1027	1006	9,16	A'
59	1066	1044	7,17	A'	1064	1042	26,89	A'
60	1081	1060	99,91	A'	1090	1068	62,87	A'
61	1129	1107	2,19	A'	1129	1107	7,44	A'
62	1131	1109	9,63	A'	1132	1109	1,27	A'
63	1165	1142	9,41	A'	1171	1147	1,79	A'
64	1172	1148	2,09	A'	1173	1150	8,49	A'
65	1174	1150	0,34	A'	1174	1151	2,52	A'
66	1214	1190	68,00	A'	1211	1187	42,05	A'
67	1216	1192	2,64	A'	1216	1192	13,73	A'
68	1254	1229	122,96	A'	1261	1236	27,21	A'
69	1268	1243	29,79	A'	1274	1248	38,55	A'
70	1277	1252	35,46	A'	1275	1250	115,97	A'
71	1282	1256	103,85	A'	1283	1257	55,21	A'
72	1308	1282	37,92	A'	1306	1279	46,69	A'
73	1313	1287	4,39	A'	1312	1286	10,12	A'
74	1323	1297	32,61	A'	1322	1295	55,47	A'
75	1351	1324	13,94	A'	1332	1305	9,22	A'
76	1380	1352	0,29	A'	1378	1350	0,70	A'
77	1394	1366	29,66	A'	1390	1363	4,75	A'
78	1398	1370	1,01	A'	1396	1368	8,30	A'
79	1411	1383	60,88	A'	1426	1397	157,96	A'
80	1482	1452	12,99	A'	1482	1452	6,01	A'
81	1484	1454	80,00	A'	1484	1455	74,88	A'
82	1499	1469	20,32	A'	1499	1469	27,76	A'
83	1511	1481	8,61	A'	1510	1480	10,63	A'

Продовження табл. 3.24

84	1512	1482	18,37	A'	1511	1481	11,97	A'
85	1531	1501	138,28	A'	1525	1495	100,44	A'
86	1565	1534	74,90	A'	1578	1547	167,68	A'
87	1603	1571	253,28	A'	1594	1562	114,11	A'
88	1617	1585	62,32	A'	1618	1585	99,79	A'
89	1646	1613	7,96	A'	1645	1612	10,03	A'
90	1650	1617	11,76	A'	1650	1617	2,37	A'
91	1660	1626	18,64	A'	1660	1626	8,51	A'
92	1661	1627	10,14	A'	1661	1628	4,07	A'
93	1676	1642	145,02	A'	1676	1642	174,33	A'
94	3189	3125	3,28	A'	3189	3125	3,14	A'
95	3192	3128	2,96	A'	3192	3128	2,93	A'
96	3203	3139	12,01	A'	3203	3139	12,02	A'
97	3205	3141	10,40	A'	3205	3141	10,29	A'
98	3213	3148	1,04	A'	3213	3148	1,04	A'
99	3216	3152	11,17	A'	3217	3152	9,82	A'
100	3217	3153	9,08	A'	3218	3153	8,97	A'
101	3221	3157	9,76	A'	3221	3156	10,94	A'
102	3223	3159	7,87	A'	3223	3158	8,12	A'
103	3232	3168	0,08	A'	3231	3167	1,35	A'
104	3233	3169	0,65	A'	3233	3168	1,20	A'
105	3365	3298	472,72	A'	3374	3307	477,72	A'

Таблиця 3.25

Розраховані (DFT B3LYP/6-31++G(d,p)) коливальні спектри структур III та IV
молекули DBP

	Структура III				Структура IV			
	ω , см ⁻¹	$0,98 \times \omega$, см ⁻¹	$I_{\text{пч}}$, відн, од,	S	ω , см ⁻¹	$0,98 \times \omega$, см ⁻¹	$I_{\text{пч}}$, відн, од,	S
1	23	22	0,48	A''	23	23	0,47	A''
2	30	29	0,07	A''	29	29	0,89	A''
3	48	47	0,68	A''	46	45	0,10	A''
4	51	50	0,36	A'	52	51	0,41	A'
5	68	67	0,10	A''	68	67	0,05	A''
6	123	121	0,46	A'	124	121	0,03	A'
7	128	126	2,32	A''	128	126	2,24	A''
8	179	176	0,13	A'	179	175	0,09	A'
9	203	199	0,00	A''	202	198	0,00	A''
10	250	245	0,01	A''	251	246	0,00	A''
11	258	252	0,98	A''	257	252	0,88	A''
12	263	258	0,28	A''	262	257	0,31	A''
13	286	281	2,70	A'	283	278	2,72	A'
14	311	305	3,83	A'	310	304	3,86	A'
15	317	311	0,02	A''	315	308	0,03	A''
16	376	369	1,15	A'	380	372	1,15	A'
17	383	375	0,38	A''	384	377	0,39	A''
18	433	424	2,64	A''	433	424	2,88	A''
19	443	434	2,79	A''	442	434	2,12	A''
20	473	463	2,51	A'	473	464	2,73	A'
21	481	472	4,34	A''	482	472	4,13	A''
22	521	510	1,91	A'	519	508	97,13	A''
23	522	511	96,34	A''	521	510	2,61	A'
24	554	543	1,71	A'	555	544	0,80	A'
25	572	561	2,52	A'	574	562	2,13	A'

Продовження табл. 3.25

26	582	571	0,06	A''	582	571	0,04	A''
27	583	572	0,04	A''	584	573	0,03	A''
28	598	586	0,05	A'	599	587	0,39	A'
29	612	600	0,01	A''	611	599	0,02	A''
30	621	608	5,74	A'	618	606	4,78	A'
31	635	622	2,34	A'	635	622	7,75	A'
32	637	625	3,99	A'	636	624	0,63	A'
33	696	682	1,73	A''	696	682	1,69	A''
34	705	690	2,22	A'	705	691	2,51	A'
35	736	721	0,00	A''	735	720	0,05	A''
36	749	734	0,61	A''	748	733	0,01	A''
37	753	738	28,55	A''	753	738	20,63	A''
38	757	742	24,85	A''	757	742	48,42	A''
39	765	750	131,57	A''	766	751	111,34	A''
40	768	753	3,96	A''	767	752	9,83	A''
41	810	794	4,16	A'	810	794	1,64	A'
42	825	808	45,90	A'	825	808	46,20	A'
43	854	837	15,00	A''	847	830	15,45	A''
44	865	848	0,19	A''	865	848	0,12	A''
45	865	848	0,09	A''	865	848	0,09	A''
46	898	880	20,55	A'	902	884	6,01	A'
47	903	885	16,31	A''	905	887	8,12	A'
48	906	888	1,11	A'	913	895	14,93	A''
49	917	899	13,13	A'	916	898	19,40	A'
50	930	912	4,76	A'	930	912	9,30	A'
51	946	927	2,41	A''	946	927	2,37	A''
52	947	928	2,75	A''	947	928	2,77	A''
53	975	956	18,21	A'	962	943	39,70	A'
54	984	964	0,00	A''	984	965	0,00	A''
55	985	965	0,00	A''	985	965	0,00	A''
56	993	973	0,26	A''	987	967	0,60	A''
57	1026	1005	12,87	A'	1025	1005	13,77	A'
58	1026	1006	9,54	A'	1026	1006	8,13	A'
59	1041	1020	44,44	A'	1043	1022	38,71	A'
60	1084	1062	64,68	A'	1090	1068	57,01	A'
61	1130	1107	7,44	A'	1130	1108	0,03	A'
62	1132	1109	0,10	A'	1132	1109	17,04	A'
63	1150	1127	13,42	A'	1158	1135	1,74	A'
64	1171	1148	0,79	A'	1171	1148	0,37	A'
65	1173	1149	1,32	A'	1173	1149	1,15	A'
66	1211	1186	74,71	A'	1206	1182	59,83	A'
67	1213	1189	39,25	A'	1213	1189	6,71	A'
68	1238	1213	65,71	A'	1240	1215	33,05	A'
69	1251	1226	45,34	A'	1263	1238	52,65	A'
70	1275	1249	67,69	A'	1274	1248	83,75	A'
71	1276	1250	75,16	A'	1275	1249	59,73	A'
72	1301	1275	23,22	A'	1301	1275	38,78	A'
73	1313	1287	3,62	A'	1310	1284	6,13	A'
74	1319	1293	29,12	A'	1320	1294	60,21	A'
75	1324	1297	32,94	A'	1324	1297	16,14	A'
76	1355	1328	22,77	A'	1338	1311	23,05	A'
77	1383	1356	56,35	A'	1385	1358	31,45	A'
78	1389	1362	0,41	A'	1389	1361	5,76	A'
79	1395	1367	28,11	A'	1398	1370	85,12	A'
80	1478	1448	12,35	A'	1480	1450	127,95	A'
81	1483	1453	64,16	A'	1482	1453	12,61	A'
82	1490	1460	20,65	A'	1491	1461	49,01	A'
83	1510	1480	0,77	A'	1511	1480	1,61	A'

Продовження табл. 3.25

84	1511	1481	8,78	A'	1511	1481	9,49	A'
85	1526	1495	78,27	A'	1526	1495	14,79	A'
86	1585	1553	169,70	A'	1579	1547	35,88	A'
87	1592	1561	87,83	A'	1603	1571	301,57	A'
88	1615	1583	129,42	A'	1609	1577	21,27	A'
89	1647	1614	11,88	A'	1648	1615	1,83	A'
90	1651	1618	35,60	A'	1650	1617	38,41	A'
91	1660	1626	50,58	A'	1660	1627	43,88	A'
92	1661	1628	16,90	A'	1661	1628	2,66	A'
93	1672	1638	39,57	A'	1671	1637	66,13	A'
94	3189	3125	3,19	A'	3189	3125	3,18	A'
95	3191	3127	3,37	A'	3191	3127	3,39	A'
96	3203	3139	11,87	A'	3203	3139	11,90	A'
97	3205	3141	9,87	A'	3205	3141	9,83	A'
98	3216	3152	10,55	A'	3217	3152	10,13	A'
99	3217	3153	0,16	A'	3217	3153	0,02	A'
100	3218	3153	7,49	A'	3218	3153	7,69	A'
101	3221	3157	15,26	A'	3221	3156	11,59	A'
102	3221	3157	4,77	A'	3221	3157	8,62	A'
103	3232	3167	0,04	A'	3231	3166	1,16	A'
104	3234	3169	0,04	A'	3233	3169	0,77	A'
105	3742	3667	269,39	A'	3745	3670	273,24	A'

ІЧ спектр поглинання полікристалічного DBP в діапазоні $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ (рис. 3.27), подібно спектру НВО та ВВНҚ, містить інтенсивні вузькі смуги ($400\text{--}1700\text{ см}^{-1}$), та слабкі смуги і широку структуровану смугу ($1700\text{--}4000\text{ см}^{-1}$). Положення широкої смуги є близьким до положення аналогічної смуги в спектрах НВО і ВВНҚ та свідчить про наявність водневого зв'язку за участі групи ОН і у твердому стані. Розрахунки нормальних коливань молекули DBP демонструють, що коливання, крім валентних коливань СН та ОН, мають частоти нижче 1650 см^{-1} , і тому слабкі смуги, що спостерігаються в діапазоні $1650\text{--}2300\text{ см}^{-1}$, є спектром другого порядку.

На рис. 3.28 показаний ІЧ спектр полікристалічного DBP в області $400\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ разом із модельованими ІЧ спектрами поглинання, які були побудовані на основі DFT розрахунків нормальних коливань ізольованих молекул, що мають енольну структуру з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком та різні орієнтації бензоксазольних та фенольного фрагментів (структури I–IV).

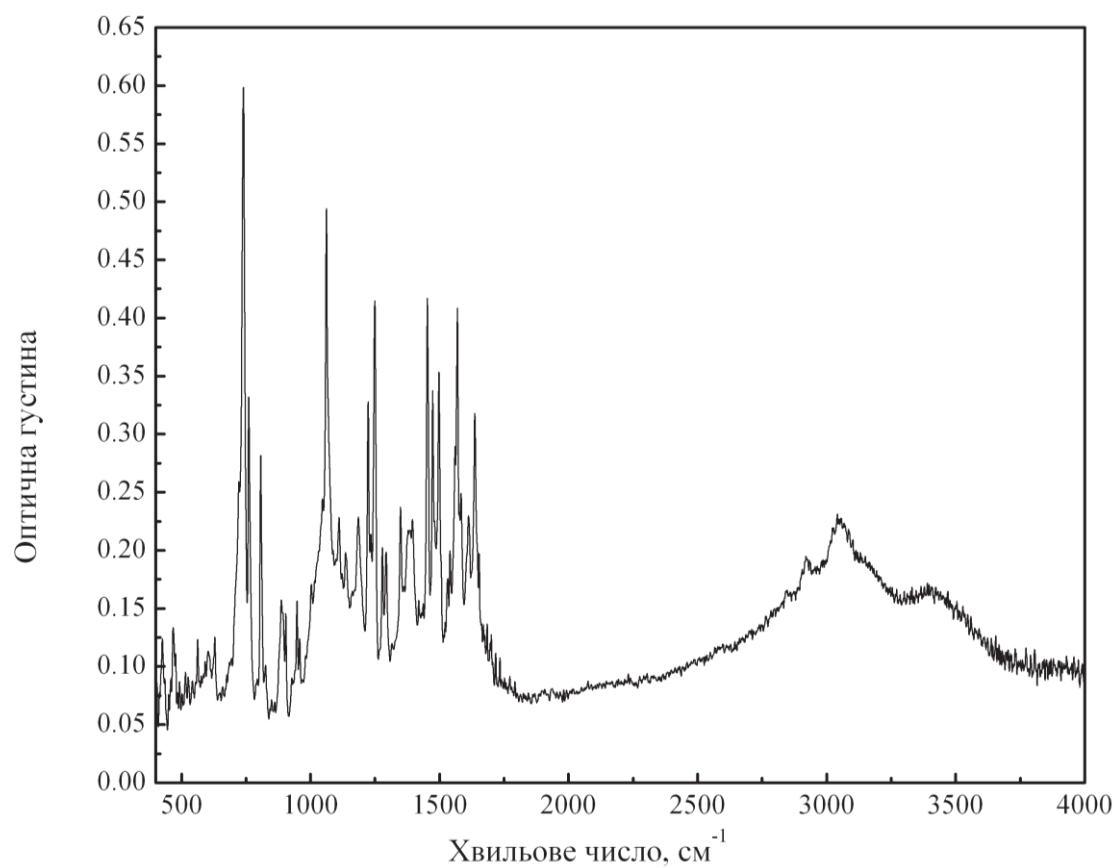


Рис. 3.27. Інфрачервоний спектр поглинання полікристалічного DBP в діапазоні 400–4000 cm^{-1}

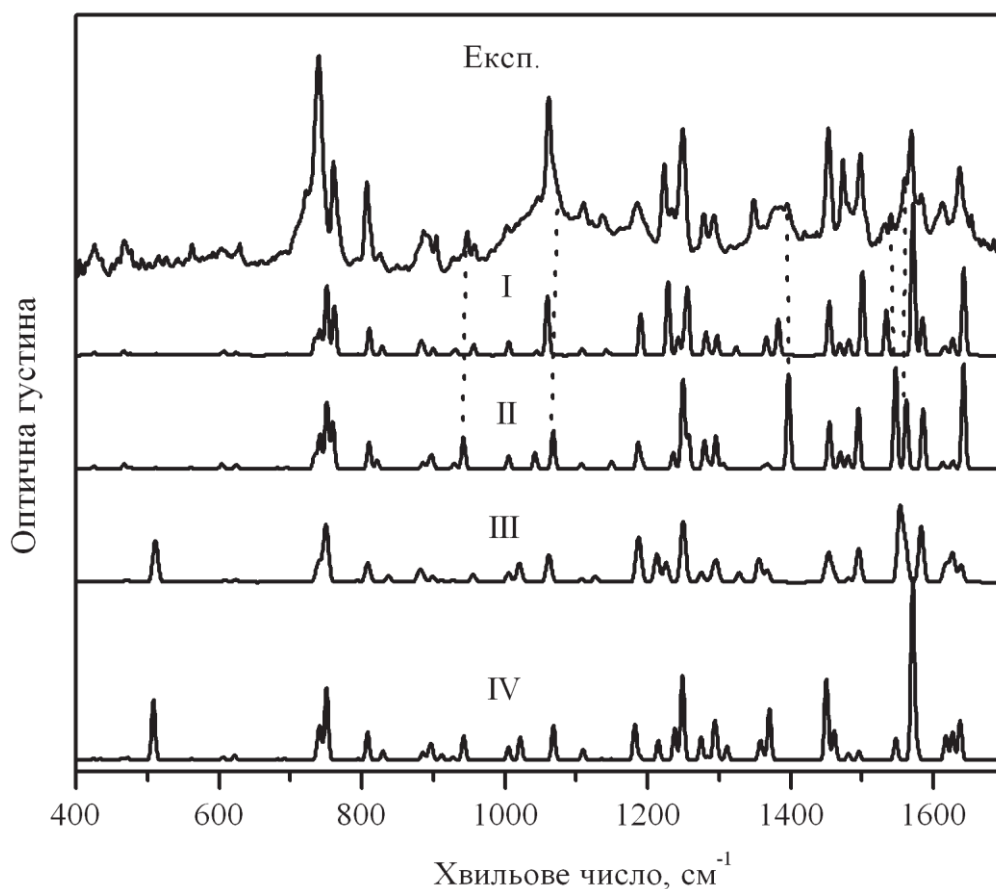


Рис 3.28. ІЧ спектр поглинання полікристалічного DBP в діапазоні 400–1700 см^{-1} та спектри, обчислені на основі DFT розрахунків нормальних мод коливань для різних структур I–IV молекули

Порівняння розрахованих спектрів з експериментальним показує, що розраховані частоти та інтенсивності інфрачервоних смуг молекулярного спектру структури I добре узгоджуються з тими, що спостерігаються у виміряному спектрі полікристалічного зразка, за винятком області 670–780 см^{-1} , як і у випадку НВО. Широка смуга з частотою 707 см^{-1} у спектрі DBP не має відповідності в модельованому спектрі. Спектр DBP в діапазоні 670–780 см^{-1} складається з низки смуг, що перекриваються, серед яких можна розрізнити смуги з частотами 689, 707, 722, 740, 750 і 760 см^{-1} .

Розрахунки показують, що в даному діапазоні частот ізольована молекула DBP виявляє 9 нормальних коливань, одне з яких з частотою 695 см^{-1} являє собою площинне деформаційне коливання ароматичних кілець ба (позначення Варсан'ї), інші є позаплощинними коливаннями за участю торсіонних коливань ОН групи, коливань СН зв'язків 11, торсіонних коливань ароматичних кілець 4 і торсіонних коливань оксазольного кільця. Згідно з розрахунками, частота торсіонного коливання групи ОН структури ІІІ з водневим зв'язком ОН...О суттєво зсунута в бік низьких частот у порівнянні з частотою подібних коливань структури І до 511 см^{-1} .

Молекулярною групою симетрії DBP є C_s , та фундаментальні коливання ізольованої молекули класифікуються як $71A' + 34A''$, з яких 93 лежать в області частот нижче ніж частоти валентних коливань зв'язків ОН і СН. Область позаплощинних деформаційних коливань поширюються до 964 см^{-1} , але розрахунки показують, що позаплощинні деформаційні коливання зв'язків СН ароматичних кілець, які мають найвищі розраховані частоти 962 та 972 см^{-1} та форми 5 відповідно до позначень Варсан'ї, мають малу інтенсивність в ІЧ спектрі. Позаплощинні коливання з найвищою частотою, що згідно з розрахунками виявляють помітні інтенсивності ІЧ смуг, мають розраховані частоти 927 та 928 см^{-1} та являють собою коливання безоксазольних фрагментів $\rho(\text{ph1-17b})$ та $\rho(\text{ph2-17b})$ відповідно. Частоти цих коливань є близькими до частоти 932 см^{-1} площинного деформаційного коливання, яке являє собою переважно коливання валентних кутів ОСН оксазольних кілець $(\delta(\text{oxazole1-OCN}) + \delta(\text{oxazole2-OCN}) + \delta(\text{ph1-15}) + \delta(\text{ph2-15}) + \delta(\text{phO-12}))$ та демонструє помітну інтенсивність ІЧ смуги. Тому низькочастотне плече смуги, що спостерігається на частоті біля 928 см^{-1} , віднесене до цих позаплощинних коливань.

DFT розрахунки молекулярних нормальних коливань структури ІІ, яка відрізняється від структури І іншою орієнтацією безоксазольного фрагмента, що не утворює водневого зв'язку, показують, що частоти нормальних коливань структури ІІ є дуже близькими до частот коливань структури І, та тільки 6 коливань з частотами нижче 1700 см^{-1} відрізняються більш ніж на 8 см^{-1} . Частоти та приблизний опис форм цих коливань за допомогою позначень Варсан'ї наведені в таблиці 3.26. Смуги, що відповідають 5 молекулярним коливанням структури ІІ,

спостерігаються в спектрі та показані на рис. 3.26 штриховими лініями. Розраховані вектори зміщень атомів коливань ізольованої молекули структури II, що відрізняються за частотою від коливань структури I та спостерігаються в ІЧ спектрі, показані на рис. 3.29 разом з експериментальними значеннями частот. Частота шостого коливання 1305 см^{-1} є близькою до частоти 1308 см^{-1} коливання структури I, яке має іншу форму, але виявляє високу інтенсивність смуги в ІЧ спектрі.

Моделюваний ІЧ спектр молекули зі структурою III, яка має водневий зв'язок $\text{OH}\dots\text{O}$, 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. Таким чином, смуги, які спостерігаються в ІЧ спектрі полікристалічного зразка DBP, можуть бути віднесені до внутрішніх коливань структур I та II з водневим зв'язком $\text{OH}\dots\text{N}$.

Таблиця 3.26

Розраховані частоти деяких коливань для структур I та II молекули DBP

Коливання	Частота, см^{-1}	
	Структура I	Структура II
$\nu(\text{оксазол-2-CO}) + \delta(\text{phO-12})$	957	942
$\nu(\text{phO-19a}) + \nu(\text{оксазол-2-CO}) + \nu(\text{ph2-14}) + \nu(\text{оксазол-1-CO})$	1323	1305
$\delta(\text{phO-18b}) + \nu(\text{оксазол-CO}) + \delta(\text{phO-12})$	1060	1068
$\rho(\text{ph-17b})$	944	954
$\nu(\text{оксазол-CO}) + \delta(\text{phO-12}) + \delta(\text{phO-18b})$	1050	1016
$\nu(\text{phO-19a}) + \delta(\text{phO-OH}) + \nu(\text{оксазол-кільце})$	1383	1397
$\nu(\text{оксазол-C=N}) + \nu(\text{phO-8A}) + \delta(\text{phO-OH})$	1534	1545
$\nu(\text{оксазол-C=N}) + \nu(\text{phO-19a}) + \nu(\text{ph1-8b}) + \nu(\text{ph2-8b})$	1571	1562

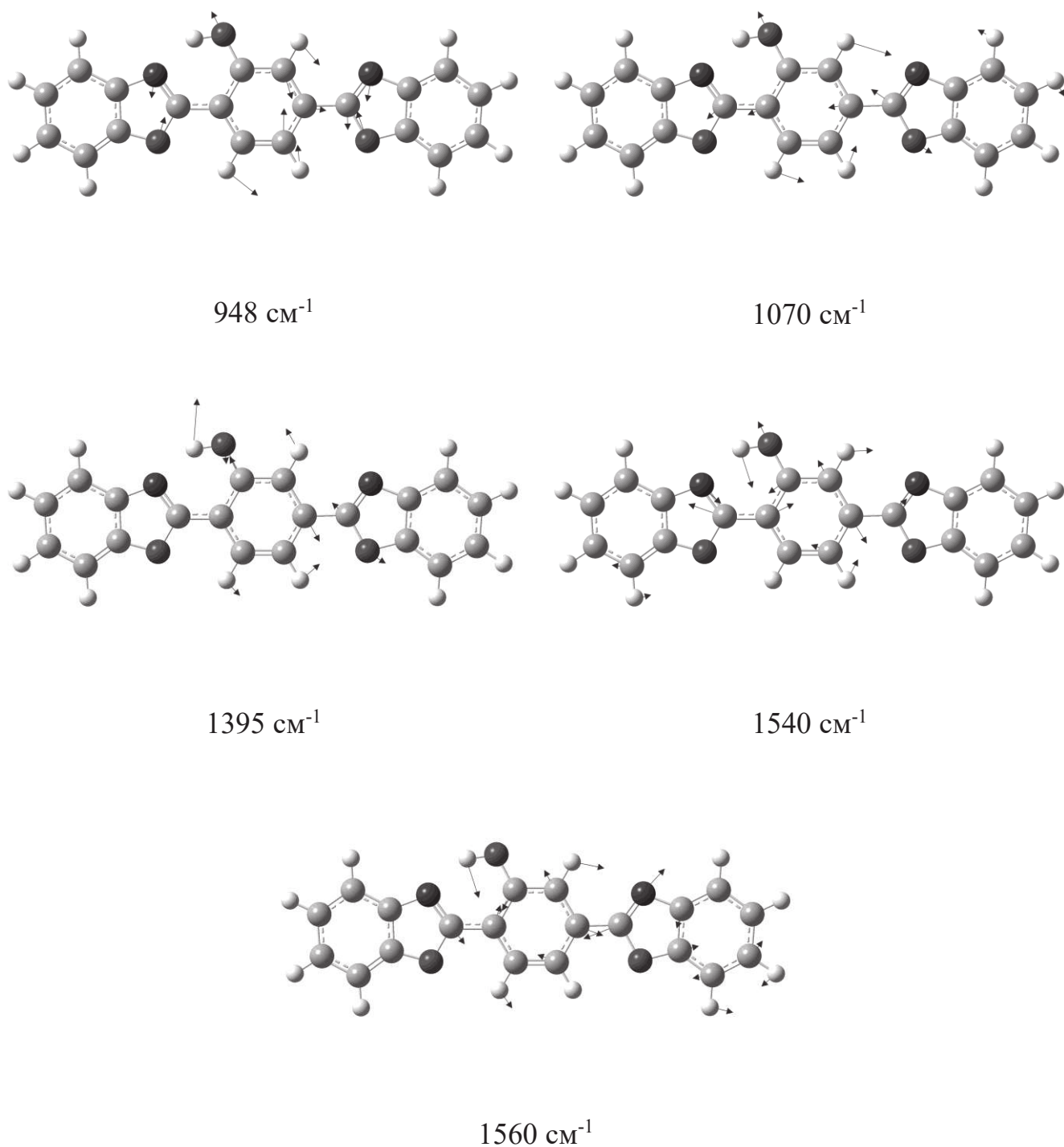


Рис 3.29. Експериментальні значення частот смуг спектру кристалічного зразка та розраховані форми коливань структури II молекули DBP, що відрізняються за частотою від коливань найбільш стабільної структури I

Співвідношення інтегральних інтенсивностей смуг в експериментальному спектрі з частотами 958 см^{-1} (віднесена до коливань структури I) та 948 см^{-1} (віднесена до коливань структури II) становить 0,6, у той же час як значення, отримане за допомогою DFT розрахунків дорівнює 0,4. Це дає співвідношення кількості структур II та I як 0,7, що узгоджується з величиною 0,6 для оцінки цього співвідношення згідно розподілу Больцмана, але слід зазначити, що такі оцінки є наближеними через використання теоретичних значень інтенсивностей ІЧ смуг та значень енергії структур [75,90].

Висновки до розділу 3

1. Показано, що міжмолекулярна взаємодія в кристалах бензоксазолів з внутрішньомолекулярним фотоперенесенням протона призводить до виникнення коливань, під час яких зміна положення молекул у решітці є помітним для коливань з частотами до 150 см^{-1} . Серед таких низькочастотних коливань є зовнішні, внутрішні та змішані коливання. Низькочастотні площинні молекулярні коливання, які є лібраціями безоксазольного та фенольного фрагментів один відносно одного та модулюють відстань між атомами кисню та нітрогену, змішуються з позаплощинними та зовнішніми коливаннями. Встановлено, що для НВО кристалічна упаковка перешкоджає переорієнтації молекул у решітці при високих температурах.

2. Доведено, що коливання з частотами вище 150 см^{-1} є внутрішніми та відповідають молекулярним коливанням енольних структур з внутрішньомолекулярними водневими зв'язками між атомами кисню та нітрогену. 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.

3. У коливальному спектрі DBP виявлені стани, що відповідають коливанням структур з різною орієнтацією безоксазольного фрагмента, який не утворює водневого зв'язку. Наявність таких станів вказує на розупорядкованість у твердій фазі по відношенню до положення цього безоксазольного фрагмента, при цьому більша кількість відповідає структурі молекули, яка має найменшу енергію в ізольованому стані. Обидві структури мають внутрішньомолекулярний водневий зв'язок $\text{OH}\dots\text{N}$ та здатні демонструвати фотоперенесення протона.

РОЗДІЛ 4

ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ БЕНЗОКСАЗОЛІВ ІЗ ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНИМ ФОТОПЕРЕНЕСЕННЯМ ПРОТОНА

4.1. Спектр люмінесценції полікристалічного НВО

Спектри люмінесценції були виміряні для полікристалічного порошку та для розбавленого розчину в CCl_4 з концентрацією $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Для збудження використовувалося випромінювання ксенонової лампи з довжиною хвилі 309 нм. Спектр люмінесценції НВО, розчиненого в CCl_4 , при кімнатній температурі демонструє інтенсивну смугу з максимумом на довжині хвилі 504 нм і слабку смугу з максимумом на довжині хвилі 357 нм. У спектрі полікристалічного НВО спостерігається тільки смуга з максимумом на довжині хвилі 504 нм, та її положення і форма є дуже близьким до тих, що спостерігаються для люмінесценції розчину (рис. 4.1) [91–94]. Спектр розчину в CCl_4 узгоджується з опублікованими в літературі результатами для спектрів флуоресценції НВО в неполярних розчинниках, де смуга з великим стоксовим зсувом була віднесена до переходу в кето-структурі (структура III, рис. 4.2), а смуга з нормальним стоксовим зсувом – до переходу в структурі з водневим зв'язком $\text{OH} \cdots \text{O}$ (структура II, рис. 4.2) [16,17,20].

Були розраховані структура, енергія, величини сили осцилятора для переходів між електронними станами, а також частоти гармонічних коливань для ізольованої молекули в основному та першому синглетному збудженому станах методами DFT та TDDFT (B3LYP/6-31G(d,p)). Поверхня потенціальної енергії молекули була досліджена, використовуючи відстань між атомами O та H у якості координати, що змінюється, для перенесення протона та усереднену суму чотирьох двограних кутів (кутів CCCO та CCCN) у якості координати для внутрішнього обертання. Інші внутрішні ступені свободи молекули були оптимізовані, тобто є такими, що відповідають мінімальній енергії молекули, для перенесення протона було припущено збереження плоскої структури (симетрія C_s).

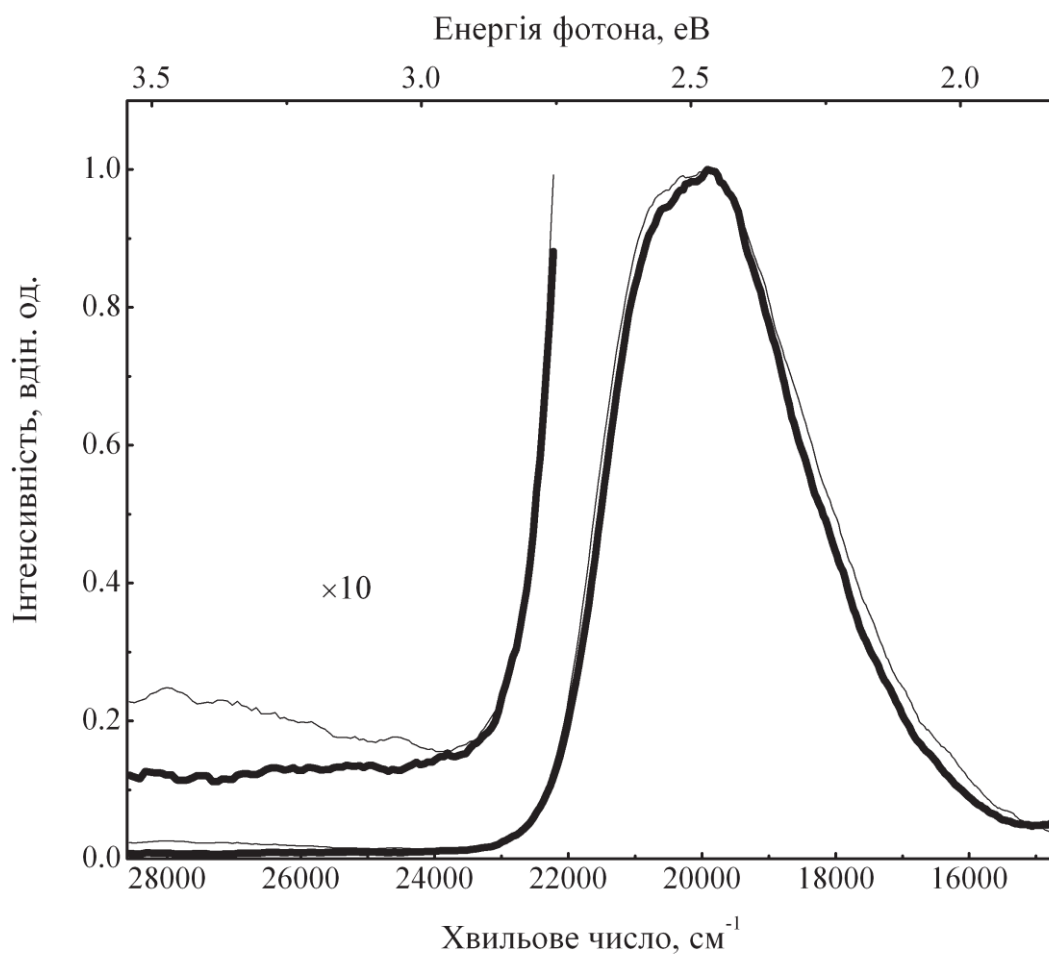


Рис. 4.1. Спектри люмінесценції НВО у твердому стані (чорна лінія) та в розчині (сіра лінія). Спектри нормовані на величину інтенсивності у відповідних максимумах

Значення енергії енольних структур молекули з внутрішньомолекулярними водневими зв'язками $\text{OH}\dots\text{N}$ та $\text{OH}\dots\text{O}$ і кето-структури в основному та збудженому стані наведені в табл. 4.1 та показані на рис. 4.2 (структури I–III, відповідно).

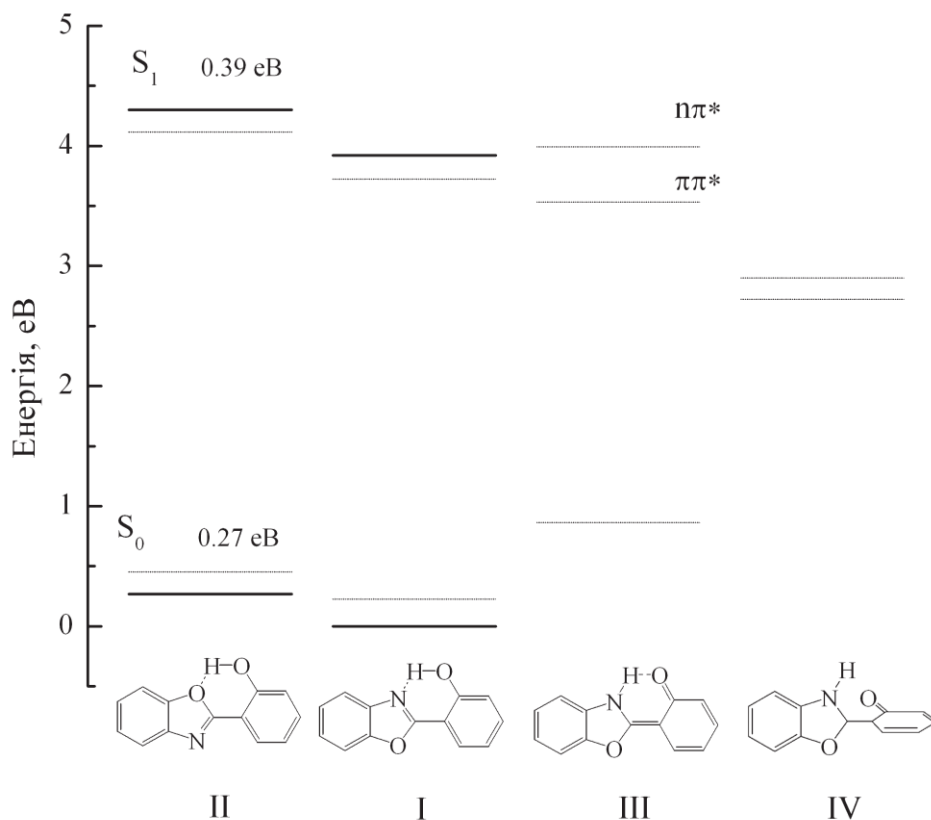


Рис. 4.2. Розрахована енергія електронних станів деяких структур ізоляованої молекули НВО. Чорні та сірі лінії представляють енергетичні рівні структур, оптимізованих в основному та першому збудженому синглетному станах відповідно

Для структури I, що є найбільш стабільною в основному стані, розрахунки передбачають лише один мінімум потенціальної енергії по відношенню до зміни відстані між атомами O та H (рис. 4.3). Цей мінімум і відповідає структурі I, у той же час структура III є нестійкою. У першому синглетному збудженому стані були знайдені два мінімуми, один з яких відповідає структурі I, інший – структурі III (рис. 4.3а). Бар'єр між мінімумами, оцінений як величина енергії сідлової точки, складає 0,03 eV, 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. Такі профілі потенціальної енергії для перенесення протона в збудженому та основному стані показують, що ці процеси в ізолюванні молекули НВО відбуваються як коливальна релаксація [84,91–95].

Таблиця 4.1

Розраховані значення відносної енергії E , відносної енергії з урахуванням коливань $E(\text{ZPVE})$ та енергії ΔE і сили осцилятора f переходів молекулярних структур НВО.

Структура	Електронний стан	E , еВ	$E(\text{ZPVE})$, еВ	ΔE , еВ	f
Енольна структура I з водневим зв'язком OH...N					
S_0	S_0	0	0,00	-	-
	S_1	3,92	-	3,92	0,37
	S_2	4,49	-	4,49	0,35
	S_3	4,76	-	4,76	0,03
S_1	S_0	0,22	-	-	-
	S_1	3,72	3,57	3,5	0,29
Кето-структура III з водневим зв'язком O...HN					
S_1	S_0	0,86	-	-	-
	S_1	3,53	2,09	2,67	-
Енольна структура II з водневим зв'язком OH...O					
S_0	S_0	0,27	0,26	-	-
	S_1	4,3	-	4,03	0,42
	S_2	4,74	-	4,47	0,33
	S_3	5,02	-	4,75	0,02
S_1	S_0	0,52	-	-	-
	S_1	4,11	3,97	3,66	0,52

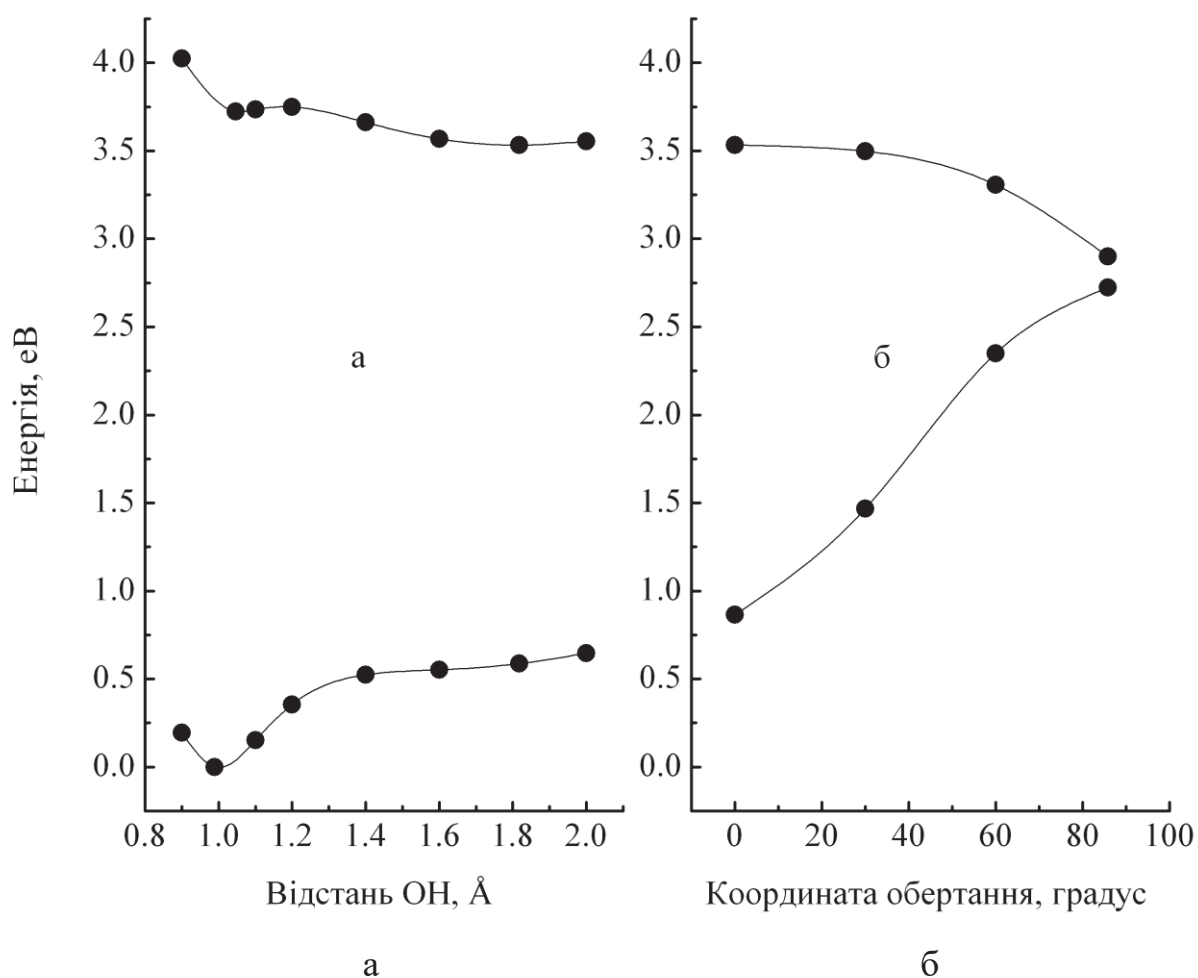


Рис. 4.3. Залежність мінімальної енергії молекули НВО від відстані між атомами О та Н в основному та збудженому станах (а) і кута внутрішнього обертання для кето-структури в збудженому стані (б)

У розбавленому розчині співвідношення інтенсивностей смуг, пов'язаних з переходами в структурах I та II, буде визначатися співвідношенням сили осцилятора переходів для поглинання структур I та II, числа структур I та II, та відповідним квантовим виходом люмінесценції. Величини сили осцилятора для переходів при поглинанні світла для структур I та II суттєво не відрізняються (табл. 4.1), висота бар'єра між структурами I та II недостатня для окремого існування таких структур, а рівноважне число молекул із структурою II, оціненого згідно розподілу Больцмана, є порядку 10^{-5} по відношенню до числа молекул I. Розрахунок нормальних коливань для плоскої кето-структури III показує, що плоска структура відповідає не мінімуму

енергії, а перехідному стану (сідловій точці), де існує позаплощинна мода з уявною частотою 34 см^{-1} . Крива мінімальної енергії для внутрішнього обертання не має бар'єру та веде до зближення основного та збудженого станів (рис. 4.3б). Внутрішнє обертання призводить до скрученої структури IV з майже перпендикулярними бензоксазольним та депротонованим фенольним фрагментами (рис. 4.4). Це супроводжується зменшенням енергетичної щільності між основним і збудженим станами до 0,17 еВ для структури, що відповідає мінімуму енергії в збудженому стані S_1 . Обчислення з використанням функціоналу CAM-B3LYP підтверджують, що такий мінімум енергії в збудженому стані та зближення енергії збудженого і основного станів не є артефактом розрахунків, обумовленим тим, що використання функціоналу B3LYP суттєво занижує значення енергії збудженого стану у випадку, якщо цей збуджений стан є станом зі значним внеском перенесення електронного заряду. Мала величина щільності між станами вказує на можливість перетину поверхонь потенціальної енергії станів S_1 і S_0 у безпосередній близькості від мінімуму енергії стану S_1 та ефективного безвипромінювального розпаду збудженого стану [85,91–95].

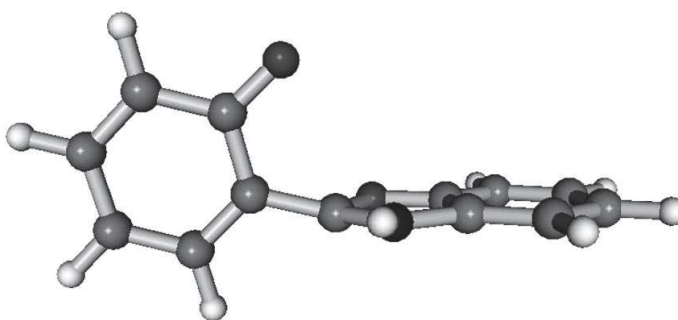


Рис. 4.4. Структура кето-форми молекули HBO (структура IV), яка відповідає мінімуму енергії в першому синглетному збудженому стані, розрахована за допомогою TDDFT обчислень

У кристалі міжмолекулярна взаємодія перешкоджає переорієнтації як цілих молекул, так і їх фрагментів згідно з температурною залежністю спектрів КР малих частот (див. розділ 3.1). Внутрішнє обертання в кето-структурі в збудженому стані

також потребує значного вільного об'єму (розміри фенольного фрагмента згідно Ван-дер-Ваальсових радіусів атомів гідрогену складає близько 6 Å), тому також буде пригнічено кристалічною упаковкою. За літературними даними рентгенівських вимірювань [13], молекули НВО утворюють стопкові структури з міжмолекулярною відстанню 5,38 Å, що не надає достатнього вільного об'єму для внутрішнього обертання у збудженому стані. Таким чином, кристалічна упаковка перешкоджає як взаємному перетворенню структур I та II в основному стані, так і безвипромінювальної розпаду збудженого стану в кето-структурі III. Обмеження обертання буде призводити до збільшення квантового виходу люмінесценції, що пов'язана з переходами в кето-структурі, у кристалі в порівнянні з розчином [91–94]. Це узгоджується з опублікованими результатами значень квантового виходу для розчину 0,018 [1] та 0,42 для полікристалічного порошку [30].

Енергія переходу між електронними рівнями без участі коливань (0-0 перехід) для структури II (3.72 eV) вище, ніж енергія того ж переходу для структури I (3.57 eV). Це означає, що спектр випромінювання молекули II і спектр поглинання молекул I перекриваються [91–94]. Невелика відстань між молекулами в кристалі і перекриття спектрів люмінесценції та поглинання робить можливим ефективне передавання енергії від збудженої молекули, що має структуру II, до оточуючих молекул, що мають структуру I, як за рахунок поглинання, так і за допомогою безвипромінювального резонансного механізму (переміщення екситонів) [96].

При термалізації збудженого стану населеності станів, що відповідають локалізації збудження на молекулах із структурою I та II, визначається різницею між їхніми енергіями. Розрахунки показують, що в збудженому стані різниця між енергіями структури II та структури I збільшується до 0,39 eV у порівнянні з 0,26 eV в основному стані. Збільшення квантового виходу люмінесценції, що викликана переходами в кето-структурі III, за рахунок пригнічення внутрішнього обертання, а також ефективне перенесення збудження між молекулами обумовлюють значне загасання смуги з нормальним стоксовим зсувом у кристалі та наявність лише однієї смуги люмінесценції, що спостерігається [91–94].

4.2. 2,5-біс(2-бензоксазоліл)гідрокінон

Спектри фотолюмінесценції ВВНҚ були виміряні при збудженні випромінюванням ксенонової лампи з довжиною хвилі 400 нм. Вимірювання для розчину було проведено з використанням CCl_4 в якості розчинника, з концентрацією $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Спектр поглинання ВВНҚ в розчині містить дві чітко відокремлені смуги: одна знаходиться в діапазоні 2,8–3,5 еВ та має широкі компоненти з максимумами на 2,99, 3,12 і 3,32 еВ, а друга – у діапазоні 3,55–4,43 еВ з вираженими вузькими вібронними компонентами з максимумами на 3,6, 3,87, 4,05 еВ (рис. 4.5). Полікристалічний зразок також демонструє спектр поглинання, який складається з двох смуг, перша смуга має компоненти на 2,9, 3,07 і 3,23 еВ, у той же час компоненти другої смуги на 3,61 та 3,79 еВ є широкими. Спектр люмінесценції ВВНҚ, розчиненого в CCl_4 , при кімнатній температурі 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 на 2,41, 2,66 та 2,78 еВ. Спектр люмінесценції ВВНҚ у твердому стані містить аналогічну інтенсивну смугу з максимумом на 2,01 еВ та широку слабкоструктуровану смугу, яка починається з 2,72 еВ і перекривається з інтенсивною смугою. Відносна інтенсивність випромінювання в межах 2,23–2,57 еВ у твердому стані є вищою ніж у розчині [93,94,97]. Спектри поглинання та флуоресценції, виміряні в CCl_4 , узгоджуються з опублікованими результатами для спектрів ВВНҚ в неполярних розчинниках та низькотемпературній Аг матриці [18,26]. У цих роботах інтенсивне випромінювання з великим стоксовим зсувом було віднесено до переходу в кето-структурі молекули, тоді як смуга з нормальним стоксовим зсувом – до енольної структури з двома водневими зв'язками ОН...N. Спектральне положення максимуму інтенсивної смуги люмінесценції, виміряне для твердого зразка, добре узгоджується зі значенням, отриманим у роботі [33].

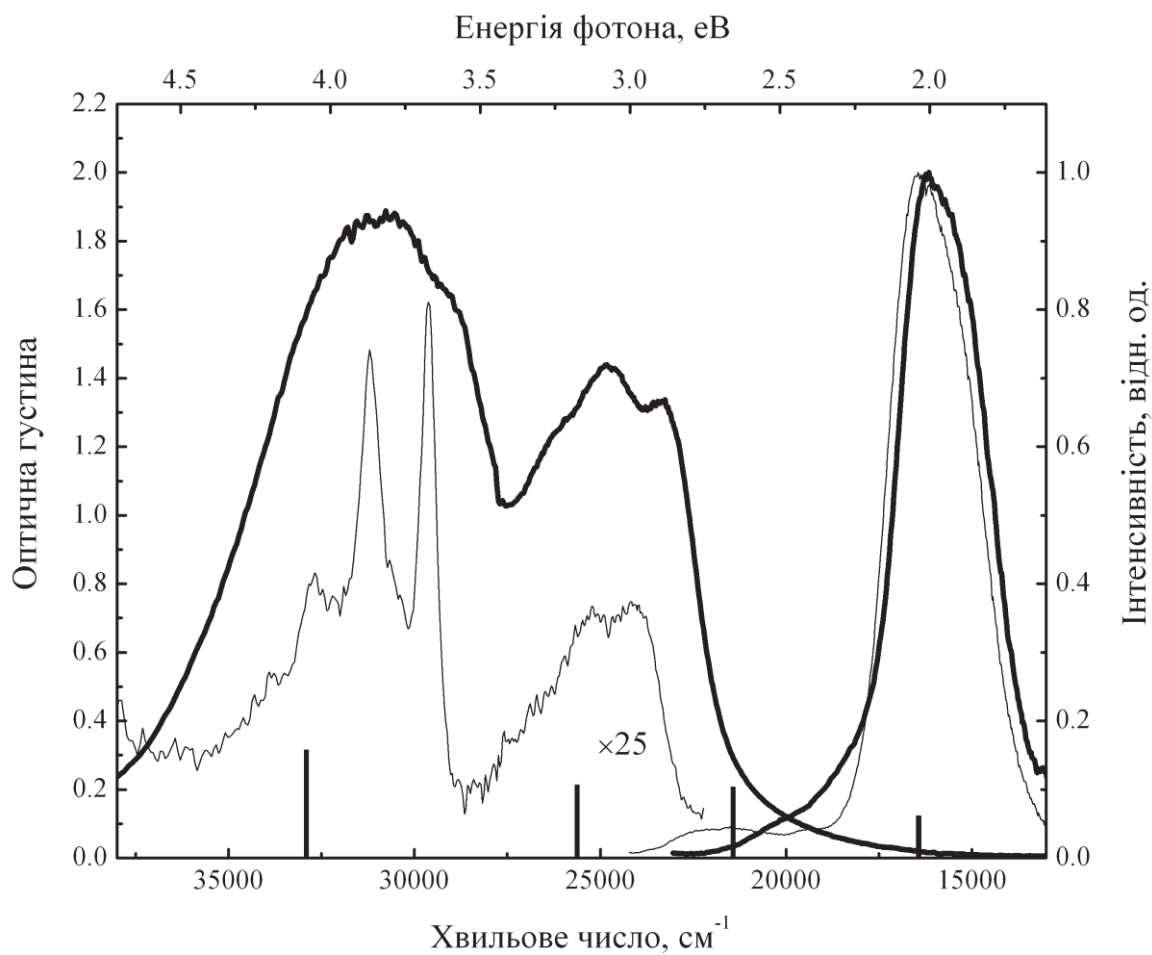


Рис. 4.5. Спектри поглинання та люмінесценції BBHQ у твердому стані (чорна лінія) та розчині (сіра лінія). Спектри люмінесценції нормовані на величину інтенсивності в максимумі

Розрахунки за допомогою методу TDDFT (табл. 4.2) показують, що смуга поглинання розчину в діапазоні 2,8–3,5 еВ обумовлена переходом з основного стану до першого збудженого синглетного стану S_0-S_1 , а смуга в діапазоні 3,5–4,5 еВ обумовлена переходом з основного до другого збудженого синглетного стану S_0-S_2 , тому компоненти цих смуг обумовлені переходами до різних коливальних рівнів збуджених станів [84,93,94,97]. Перша смуга поглинання S_0-S_1 полікристалічного BBHQ демонструє вібронну структуру, подібну до тієї, що спостерігається для молекул у розчині. Це означає, що електронні та коливальні збудження зосереджені в одній і тій же молекулі, а енергетичний спектр складається

з одночастинкових вібронних станів. Частота внутрішньомолекулярного коливання в першому збудженому стані, яке найбільш задіяне в переході S_0-S_1 , може бути оцінена з положення максимумів вібронних компонент як 1400 см^{-1} [93,94,97].

Таблиця 4.2

Розраховані значення відносної енергії E , дипольного моменту μ та енергії ΔE і сили осцилятора f переходів молекулярних структур BBHQ

Структура	Електронний стан	E / eV	$\mu / \text{Д}$	$\Delta E / \text{eV}$	f
Енольна структура I з двома водневими зв'язками $\text{OH}\dots\text{N}$					
S_0	S_0	0	0	-	-
	S_1	2,95	-	2,95	0,47
	S_2	3,76	-	3,76	0,98
	S_3	4,13	-	4,13	0
	S_4	4,3	-	4,3	0
	S_5	4,31	-	4,31	0,02
S_1	S_0	0,19	-	-	-
	S_1	2,76	0	2,57	0,4
Енольна структура II з водневими зв'язками $\text{OH}\dots\text{N}$ та $\text{OH}\dots\text{O}$					
S_0	S_0	0,27	2,09	-	-
	S_1	3,3	-	3,04	0,49
	S_2	4	-	3,73	0,94
	S_3	4,42	-	4,15	0,01
S_1	S_0	0,45	-	-	-
	S_1	3,12	2,25	2,68	0,42
Кето-структура III з водневими зв'язками $\text{O}\dots\text{HN}$ and $\text{OH}\dots\text{N}$					
S_1	S_0	0,83	-	-	-
	S_1	2,8	5,29	1,97	0,23
Кето-структура IV з водневими зв'язками $\text{O}\dots\text{HN}$ та $\text{OH}\dots\text{O}$					
S_1	S_0	1,08	-	-	-
	S_1	3,18	6,35	2,11	0,23

Молекулярна структура ВВНQ дозволяє існування конформацій з різною орієнтацією бензоксазольних фрагментів. Однак, структури молекули, які мають внутрішньомолекулярні водневі зв'язки ОН...О, згідно з розрахунками, виконаними для ізольованої молекули, мають в основному стані більшу енергію. Для структури II з одним ОН...О водневим зв'язком різниця становить 0,19 еВ (див. табл. 4.2), тому кількість молекул з структурою II є невеликою в розчині. Очікується, що структура II теж демонструє фотоперенесення протона, і спектр випромінювання кето-структури IV, яка утворюється при цьому, буде зміщений у бік вищої енергії приблизно на 0,14 еВ у порівнянні зі спектром структури III. У збудженому стані S_1 структура II має енергію, що перевищує енергію структури I, на величину 0,36 еВ (див. табл. 4.2). Згідно з розподілом Больцмана, населеність таких станів при термалізації в збудженому стані буде становити близько 10^{-6} .

Розрахунки показують, що в першому збудженому стані існує два мінімуми, розділених бар'єром, які відповідають енольній та кето-структурам (рис. 4.6а). Кето-структура також демонструє внутрішнє обертання із зменшенням щілини між станами S_0 та S_1 , але такого обертання є бар'єр (рис. 4.6б) [84,95].

В умовах рівноваги співвідношення інтенсивностей випромінювання, пов'язаних з переходами в молекулах з енольною I і кето-структурою III може бути розраховане як [32]:

$$I_k/I_e = (g_k f_k E_{S_1-S_0,k}^2 / g_e f_e E_{S_1-S_0,e}^2) \exp(-\Delta E/kT); \quad (4.1)$$

де g – виродження,

f – сила осцилятора,

$E_{S_1-S_0}$ – енергія переходу,

k – константа Больцмана,

$T = 293 \text{ K}$ – температура,

ΔE – різниця величин енергії енольної та кето-структури в збудженому стані. Виродження становить $g_e = 1$ для енольної та $g_k = 2$ для кето-структури через можливість двох еквівалентних кето-структур.

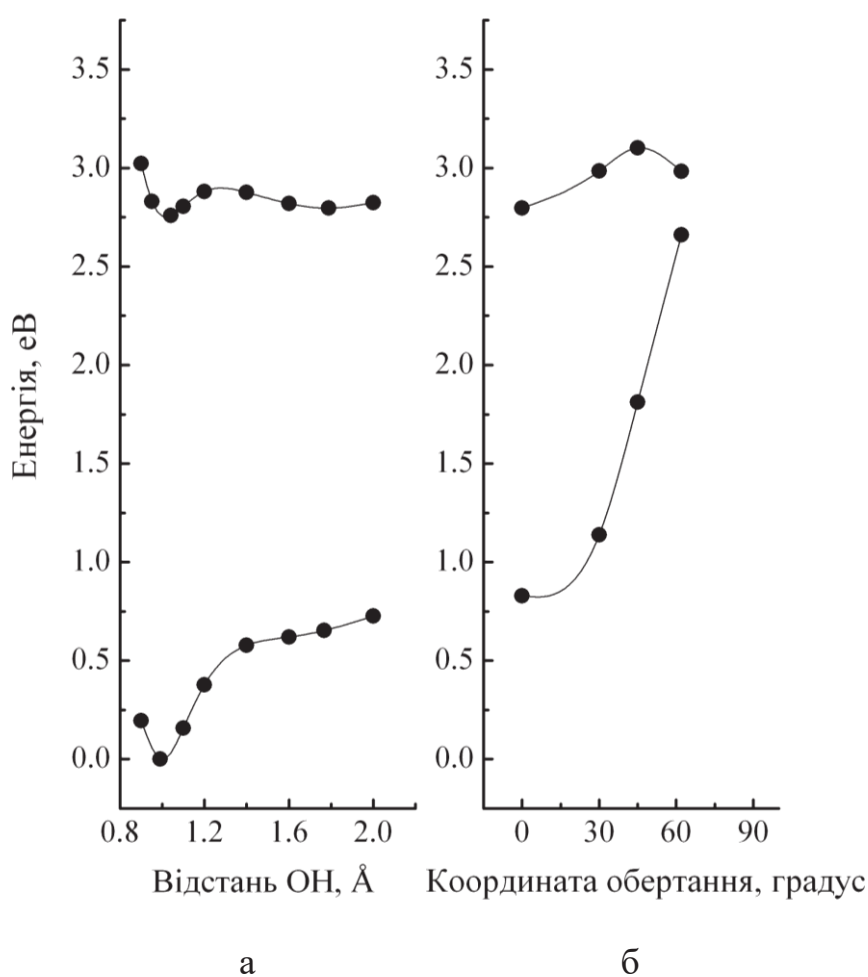


Рис. 4.6. Залежність мінімальної енергії молекули VBHQ від відстані між атомами О та Н в основному та збудженому станах (а) і кута внутрішнього обертання для кето-структури в збудженому стані (б). Відстань між атомами О та Н змінюється тільки для одного протона

Для оцінки інтегральної інтенсивності смуг, що спостерігаються, була здійснена апроксимація гаусовими функціями, при чому компоненти з центрами нижче 2,2 eV (2,3 eV для спектру розчину) були віднесені до люмінесценції кето-форми, вище 2,2 eV – енольної форми. Загальна кількість гаусіанів – 9, п'ять з яких використовуються для моделювання інтенсивної смуги, яка обумовлена переходами в молекулі з кето-структурою, а чотири – для моделювання слабкої смуги, яка обумовлена переходами в молекулі з енольною структурою. Відношення I_k/I_e зменшується у твердому стані з 16 до 9, а центр тяжіння (середня частота з

урахуванням спектру як функції розподілу) слабкої смуги зміщується в бік нижчої частоти. TDDFT розрахунки для ізольованої молекули передбачають такі значення для сили осцилятора та енергії переходу: $f_e = 0,40$, $f_k = 0,23$, $E_{S1-S0,e} = 2,57$ eV, $E_{S1-S0,k} = 1,97$ eV та різниця енергій $\Delta E = -0,04$ eV. Значення ΔE показує, що енольна структура більш стабільна в збудженому стані S_1 ніж кето-структура, але розрахунки не враховують коливальну енергію та взаємодію з оточуючим середовищем [93,94,97]. У роботі [32] було показано, що включення енергії коливань та взаємодії з розчином забезпечує задовільну відповідність спостережуваним співвідношенням інтенсивності I_k/I_e для різних неполярних та полярних розчинників, при цьому розраховане відношення $f_k E_{S1-S0,k}^2 / f_e E_{S1-S0,e}^2$ слабо змінюється в різних розчинниках. Використовуючи розрахункове співвідношення ймовірності переходу для спонтанного випромінювання $f_k E_{S1-S0,k}^2 / f_e E_{S1-S0,e}^2$ та експериментальні величини інтегральної інтенсивності спостережуваних спектральних смуг, можна оцінити, що енергія кето-структури в стані S_1 є меншою ніж енергія енольної структури на 0,06 eV у розчині та 0,04 eV у твердому тілі. Така оцінка зроблена за припущенням, що співвідношення ймовірності спонтанного випромінювання електронних переходів є однаковим у розчині і твердому тілі.

Величина стоксова зсуву, оцінена як різниця між положеннями максимумів перших вібронних компонент поглинання та флуоресценції, що пов'язана з кето-структурою молекули (приблизно 0,95 eV у розчині та 0,89 eV у твердому тілі), викликана значно вищою енергією в основному стані S_0 , а не великою різницею енергій енольної та кето-структур у збудженому стані S_1 . Квантовомеханічні розрахунки показують, що кето-структура є нестійкою в основному стані, тобто не існує мінімуму потенціальної енергії, що відповідає кето-структурі в основному стані, тоді як кето-структура, яка відповідає мінімуму енергії в збудженому стані, має енергію в основному стані на 0,83 eV вище ніж енольна структура (див. рис. 4.6a).

Стоксів зсув для слабкої смуги флуоресценції становить 0,21 eV у розчині, тоді як у твердому тілі відповідна різниця становить 0,46 eV. Збільшення стоксова

зсуву слабкої смуги в твердому тілі може бути пояснено включенням релаксації решітки в збудженому стані (участь решіткових фононів). Участь решіткових фононів також пояснює втрату структури такої смуги. Протилежні зміни стоксова зсуву для інтенсивної (зменшення зсуву) та слабкої (збільшення зсуву) смуг люмінесценції при переході від розчину до твердого тіла означають, що різниця енергії між енольною та кето-структурами зменшується в основному стані в кристалі по відношенню до цієї різниці в розчині. Поклавши різницю між енольною та кето-структурою в збудженому стані 0,04 еВ у твердому тілі та 0.06 еВ в розчині, можна оцінити, що різниця енергії між енольною та кето-структурами в основному стані зменшується приблизно на 0,2 еВ у твердій фазі [93,94,97].

4.4. 2,5-ді-(2-бензоксазоліл)фенол

Спектри фотолюмінесценції DBP були виміряні з використанням випромінювання ксенонової лампи з довжиною хвилі 400 нм для збудження, концентрація розчину в CCl_4 складала $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Спектр поглинання DBP в розчині демонструє одну смугу в області 3,2–4,5 еВ з чіткою вібронною структурою (рис. 4.7). Максимуми компонент мають енергію 3,33, 3,51, 3,79 і 3,94 еВ. Спектр люмінесценції розчину має дві складові: слабку смугу із чіткими вібронними компонентами з максимумами на 3,02, 3,20 та 3,38 еВ, і інтенсивну смугу з великим стоксовим зсувом та слабо вираженими вібронними компонентами, які можна розрізнити, на 2,46 і 2,36 еВ. Спектр поглинання порошку відрізняється від спектру розчину. У спектрі поглинання порошку спостерігається вузький пік поглинання на 3,19 еВ і широка смуга в діапазоні 3,28–4,30 еВ. Спектр флуоресценції складається із слабкої смуги, розташованої на 2,75 еВ, яка перекривається з інтенсивною смугою з максимумом на 2,27 еВ, що проявляє великий стоксів зсув та плече на 2,38 еВ (рис. 4.7) [93,94,98]. Спектри поглинання та люмінесценції DBP, отримані для розчину, демонструють добре узгодження з відповідними спектрами, опублікованими в літературі [15] для розчину в 3-метилпентані.

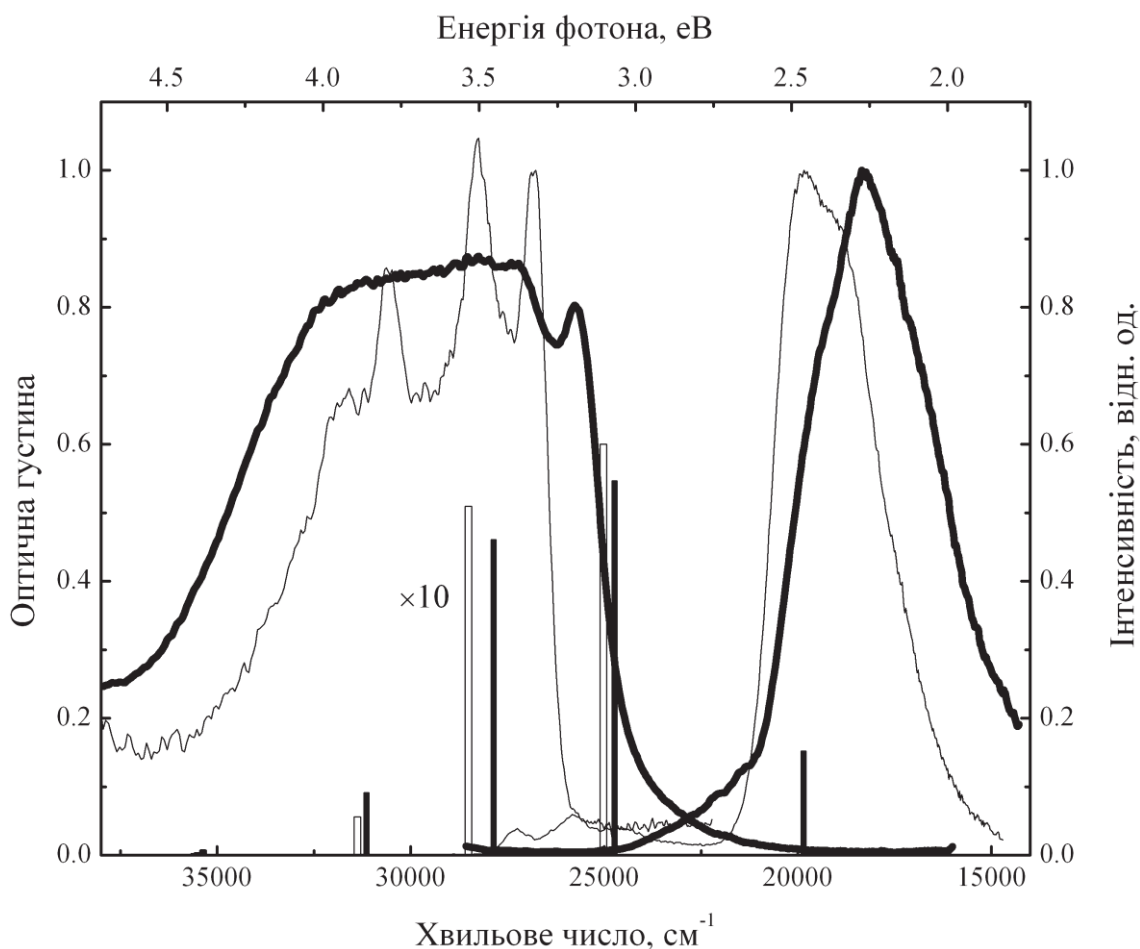


Рис. 4.7. Оптична густина та нормовані спектри люмінесценції DBP у твердому стані (чорна лінія) та в розчині (сіра лінія). Вертикальні стовпчики показують переходи, обчислені за допомогою TDDFT B2PLYP методу зі зміщенням у бік менших значень енергії на 0,3 eV; висота пропорційна силі осцилятора. Чорні стовпчики являють собою переходи для структур I та IV, білі – для структури III

Квантовомеханічні розрахунки з використанням функціоналу B3LYP та базисного набору 6-31G(d,p) для ізольованої молекули показують, що в першому збудженому стані існує два мінімуми, які відповідають енольній I та кето- IV структурам, але енергія структури I на 0,14 eV менше ніж енергія кето-структури IV (рис 4.8а) [84,95,98]. Цей результат якісно не узгоджується з тим, що в експериментально досліджених спектрах у конденсованому стані смуга з великим

стоксовим зсувом має набагато більшу інтенсивність ніж смуга з нормальним стоксовим зсувом, а в умовах ізоляції в надзвукових молекулярних струменях спостерігалась тільки люмінесценція з великим стоксовим зсувом [15]. Розрахунки, виконані з використанням методу конфігураційної взаємодії з включенням тільки однократно збуджених станів, дають результати, схожі на результати, отримані з використанням B3LYP TDDFT методу, і тому були проведені обчислення енергії структур та переходів з використанням функціоналу B2PLYP [99], які враховують двократно збуджені конфігурації.

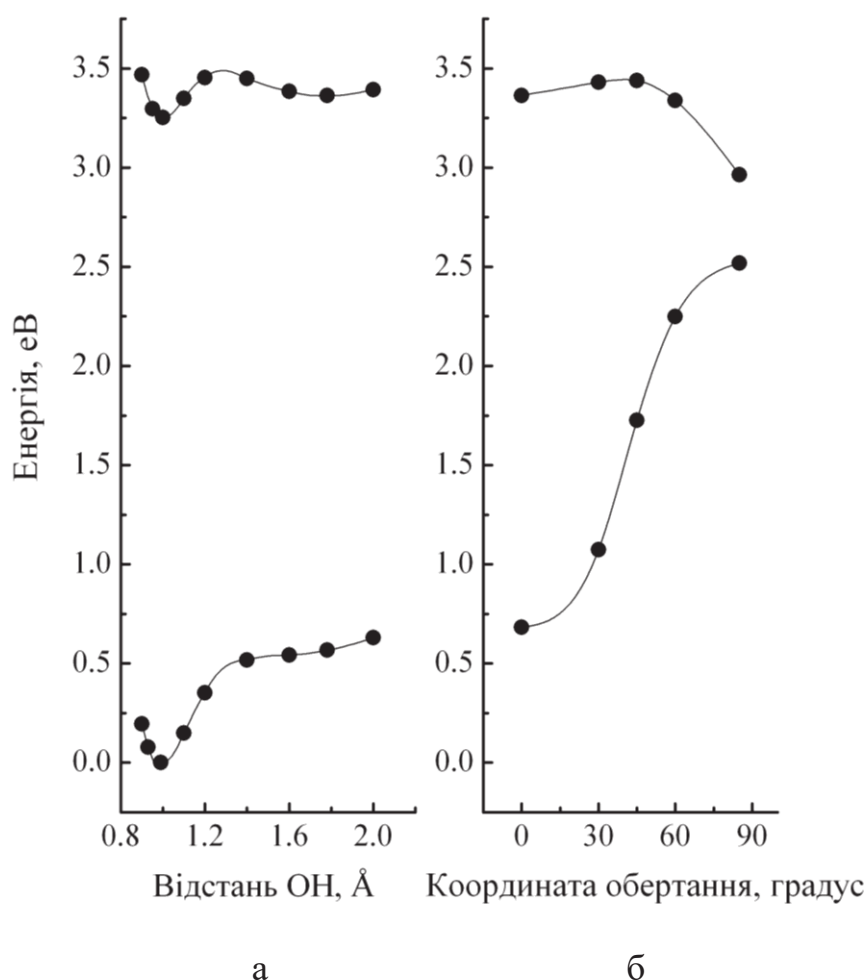


Рис. 4.8. Залежність мінімальної енергії молекули DBP від відстані між атомами О та Н в основному та збудженому станах (а) і кута внутрішнього обертання для кето-структури в збудженому стані (б), розрахована за допомогою методу TDDFT з використанням функціоналу B3LYP

Молекула DBP може існувати в декількох енольних конформаціях, які відрізняються між собою відносною орієнтацією бензоксазольних фрагментів (рис. 4.9). Енергетичні рівні, розраховані для різних структур ізольованої молекули в основному S_0 та першому синглетному збудженому стані S_1 показані на рис. 4.9, а енергії переходів – на рис. 4.7. Слід зазначити, що розрахунки переоцінюють величини енергії переходів приблизно на 0,3 еВ, хоча ця переоцінка є достатньо систематичною для всіх переходів (див. рис. 4.7). Розрахунки показують, що смуга поглинання складається з двох електронних переходів. Вібронні смуги, розташовані на 3,33 і 3,51 еВ, пов'язані з переходом S_0 – S_1 , тоді як смуги на 3,79 та 3,94 еВ відповідають переходу до другого синглетного стану S_0 – S_2 . Енергія структури II, яка утворена обертанням бензоксазольного фрагмента, який не має внутрішньомолекулярного водневого зв'язку, лише незначно ($\sim 0,01$ еВ) відрізняється від енергії структури I в основному та збудженому стані, і тому відповідні спектральні компоненти поглинання і люмінесценції не можуть бути розрізненими при вимірюваннях у конденсованому середовищі при кімнатній температурі.

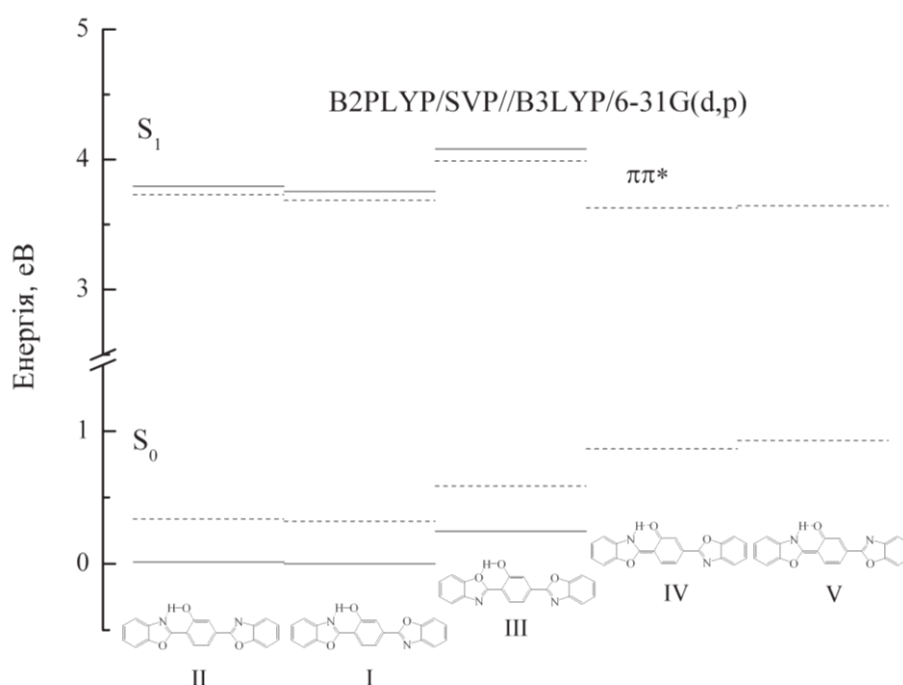


Рис 4.9. Розрахована енергія різних структур ізольованої молекули DBP. Суцільні лінії представляють енергії структур, оптимізованих в основному стані, штрихові лінії відповідають тим, які оптимізовані в першому збудженому синглетному стані

Різниця енергії енольної та кето-структури в збудженому стані, згідно з розрахунками, складає 0,06 еВ, так що великий стоксів зсув люмінесценції обумовлений різницею енергії близько 0,87 еВ в основному стані. Структурована слабка смуга, 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 еВ, що суперечить наявності стоксова зсуву, який спостерігається при люмінесценції. Це перекриття спектрів люмінесценції та поглинання призводить до гасіння цієї смуги через передавання енергії навколишнім молекулам у кристалі. Слабка смуга люмінесценції може бути віднесена до переходів у структурі III, яка має внутрішньомолекулярний водневий зв'язок $\text{OH}\dots\text{O}$. Розрахована енергія відповідного переходу структури III є більшою на 0,02 еВ за енергію відповідного переходу структури I [98].

Внутрішнє обертання бензоксазольного фрагмента кето-структури зменшує щілину між основним та першим збудженим станами, яка наближається до значення 0.28 еВ (див. рис. 4.8б). Бар'єр для цього обертання в стані S_1 є невеликим (розраховане значення 0,08 еВ) [84,95] і молекула може спотворюватися кристалічним полем у його збудженому стані. Відхилення структури молекули від плоскої в збудженому стані під дією кристалічного поля пояснює червоне зміщення та перерозподіл інтенсивності вібронних компонент флуоресценції з великим стоксовим зсувом при кристалізації, при цьому зміщення відбувається головним чином за рахунок збільшення енергії основного стану [93,94,98].

Висновки до розділу 4

1. Встановлено, що фотолюмінесценція кристалічного НВО обумовлена переходами між станами, пов'язаними з утворенням кето-структури молекули. Енергетичні стани, в яких збудження локалізоване на енольних структурах, заселені мало через достатньо велику різницю енергії енольної та кето-структур, що утворюється при фотоперенесенні протона. Перенесення енергії між молекулами обумовлює наявність у стаціонарному спектрі люмінесценції тільки смуги з аномально великим стоксовим зсувом, яка за положенням та формою є близькою до тієї, що спостерігається в розчині в неполярному розчиннику.

2. Для біс-бензоксазолів BBHQ та DBP у твердому стані різниця значень енергій локалізованих збуджених станів, що відповідають енольним та кето-структурам молекул, є співставною з середньою енергією при рівноважному розподілі, що обумовлює існування смуг люмінесценції як з нормальним, так і з аномально великим стоксовим зсувом. Вплив кристалічного поля на спектри люмінесценції полягає в червоному зсуві смуги флуоресценції, яка відповідає енольній структурі молекул, а також у відносному збільшенні її інтенсивності порівняно до смуги люмінесценції, яка відповідає кето-структурі.

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 $\text{OH}\dots\text{O}$ мають більшу енергію, ніж структури зі зв'язком $\text{OH}\dots\text{N}$. 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 $\text{OH}\dots\text{N}$.

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 внутрішньмолекулярними водневими зв'язками ОН...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 BBHQ 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 BBHQ 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ormson S.M. Excited state intramolecular proton transfer. Part 1: ESIPT to nitrogen / S.M. Ormson, R.G. Brown // *Prog. Reaction Kinetics*. – 1994. – Vol. 19. – P. 45–51.
2. Kauffman J.M. Synthesis and photophysical properties of fluorescent 2,5-dibenzoxazolylphenoles and related compounds with excited state proton transfer / J.M. Kauffman, G.S. Bajwa // *J. Heterocyclic Chem.* – 1993. – Vol. 30. – P. 1613–1622.
3. Mordzinski A. The structure and spectroscopy of H-bonded benzoxazole derivatives / A. Mordzinski, M.J. Nowak, J. Lipkowski // *J. Mol. Struct.* – 1990. – Vol. 219. – P. 209–214.
4. Singlet excited-state intramolecular proton transfer in 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole: spectroscopy at low temperatures, femtosecond transient absorption, and MNDO calculations // [Th. Arthen-Engeland, T. Bultmann, N.P. Ernsting et al.] // *Chem. Phys.* – 1992. – Vol. 163. – P. 43–53.
5. Lavtchieva L. Golden rule study of excited-state proton transfer in 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole and 2-(2'-hydroxy-4-methylphenyl)benzoxazole // L. Lavtchieva, V. Enchev, Z. Smedarchina // *J. Phys. Chem.* – 1993. – Vol. 97. – P. 306–310.
6. Excited-State Intramolecular Proton Transfer in 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzimidazole and -benzoxazole: Effect of Rotamerism and Hydrogen Bonding / [K. Das, N Sarkar, A.K. Ghosh et al.] // *J. Phys. Chem.* – 1994. – Vol. 98. – P. 9126–9132.
7. Purkayastha P. Role of rotamerisation and excited state intramolecular proton transfer in the photophysics of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole, 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole and 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole: a theoretical study / P. Purkayastha, N. Chattopadhyay // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 2. – P. 203–210.

8. Iglesias R.S. Semi-empirical study of a set of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzazoles using the polarizable continuum model // R.S. Iglesias, P.F.B. Goncalves, P.R. Livotto // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 327. – P. 23–28.
9. Intramolecular proton transfer in 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole: the reliability of ab initio calculations on simplified structures / A. Fernandez-Ramos, J. Rodriguez-Otero, M.A. Rios, J. Soto // *J. Mol. Struct.* – 1999. – Vol. 489. – P. 255–262.
10. Rios M.A. Ab Initio Study of Ground and Excited State Proton Transfer in 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole / M.A. Rios, M.C. Rios // *J. Phys. Chem.* – 1995. – Vol. 99. – P. 12456–12460.
11. Luzina E. Effect of alkyl substituents on excited state intramolecular proton transfer dynamics of jet-cooled bis(benzoxazolyl)phenols / E. Luzina, J. Sepioł, Y.N. Svartsov, A. Grabowska // *J. Chem. Phys.* – 2007. – Vol. 126. – P. 194308–7.
12. Abou-Zied O.K. The role of water in solvating the hydrogen-bonding center of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole / O.K. Abou-Zied // *Chem. Phys.* – 2007. – Vol. 337. – P. 1–10.
13. Tong Y.-P. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3-benzoxazole / Y.-P. Tong // *Acta Cryst. E.* – 2005. – Vol. 61. – P. o3076–o3078.
14. 2,5-bis(2'-benzoxazolyl)hydroquinone (BBHQ), a dually fluorescent ESIPT system revisited: XRD analysis and supersonic jet studies of deuterated species / [A. Vdovin, E. Karpiuk, J., Lipkowski et al.] // *J. Mol. Struct.* – 2018. – Vol. 1171. – P. 843–849.
15. Excited state proton transfer in jet-cooled 2,5-di-(2-benzoxazolyl)phenol / [A. Vdovin, J. Sepioł, J. Jasny et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 296. – P. 557–565.
16. Femtosecond fluorescence upconversion studies of excited-state proton-transfer dynamics in 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole (HBO) in liquid solution and DNA / [H. Wang, H. Zhang, O.K. Abu-Zied et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 367. – P. 599–608.

17. The role of tautomeric and rotameric species in the photophysics of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole / G.J. Woolfe, M. Melzig, S. Schneider, F. Dörr // Chem. Phys. – 1983. – Vol. 77. – P. 213–221.

18. Intramolecular single and double proton transfer in benzoxazole derivatives / A. Mordziński, A. Grabowska, W. Kühnle, A. Krówczyński // Chem. Phys. Lett. – 1983. – Vol. 101. – P. 291–296.

19. Spectral and electrooptical absorption and emission studies on internally hydrogen-bonded benzoxazole "double" derivatives: 2,5-bis(benzoxazolyl)hydroquinone (BBHQ) and 3,6-bis(benzoxazolyl)-pyrocatechol (BBPC). Single versus double proton transfer in the excited BBPC revisited / [R. Wortmann, S. Lebus, H. Reis et al.] // Chem. Phys. – 1999. – Vol. 243. – P. 295–304.

20. Solvent-Dependent Photoinduced Tautomerization of 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzoxazole / [O.K. Abou-Zied, R. Jimenez, E.H.Z. Thompson et al.] // J. Phys. Chem. A. – 2002. – Vol. 106. – P. 3665–3672.

21. Dual phosphorescence from 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole due to keto-enol tautomerism in the metastable triplet state / M.F. Rodríguez Prieto, B. Nickel, K.H. Grellmann, A. Mordziński // Chem. Phys. Lett. – 1988. – Vol. 146. – P. 387–392.

22. Mordziński A. Intramolecular proton transfer in excited benzoxazoles / A. Mordziński, A. Grabowska // Chem. Phys. Lett. – 1982. – Vol. 90. – P. 122–127.

23. Excited-State Intramolecular Proton Transfer in 2-(3'-Hydroxy-2'-pyridyl)benzoxazole. Evidence of Coupled Proton and Charge Transfer in the Excited State of Some *o*-Hydroxyarylbenzazoles / S. Ríos Vázquez, M.C. Ríos Rodríguez, M. Mosquera, F. Rodríguez-Prieto // J. Phys. Chem. A. – 2007. – Vol. 111. – P. 1814–1826.

24. Mordziński A. Mechanism of excited-state proton transfer in "double" benzoxazoles: 2,5-bis(2-benzoxazolyl)hydroquinone / A. Mordziński, A. Grabowska, K. Teuchner // Chem. Phys. Lett. – 1984. – Vol. 111. – P. 383–388.

25. Ernsting N.P. Dual fluorescence and excited-state intramolecular proton transfer in jet-cooled 2,5-bis(2-benzoxazolyl)hydroquinone / N.P. Ernsting // J. Phys. Chem. – 1985. – Vol. 89. – P. 4932–4939.

26. State-selectivity of excited-state intramolecular proton transfer in a “double” benzoxazole: Jet spectroscopy and semiempirical calculations / N.P. Ernsting, Th. Arthen-Engeland, M.A. Rodriguez, W. Thiel // *J. Chem. Phys.* – 1992. – Vol. 97. – P. 3914–3919.
27. Barrier for excited-state intramolecular proton transfer and proton tunneling in 2,5-bis(2-benzoxazolyl)hydroquinone / U. Brackmann, N. Ernsting, D. Ouw, K. Schmitt // *Chem. Phys. Lett.* – 1984. – Vol. 110. – P. 319–324.
28. Стрюков М.Б. Дезактивация электронного возбуждения в молекуле 2-(о-оксифенил)-бензоксазола // М.Б. Стрюков, А.Е. Любарская, М.И. Княжанский // *ЖПС.* – 1977. – Т. 27. – С. 1055–1060.
29. Ikegami M. Photoinduced intramolecular hydrogen atom transfer in 2-(2-hydroxyphenyl)benzoxazole and 2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazole studied by laser flash photolysis / M. Ikegami, T. Arai // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* – 2002. – P. 1296–1301.
30. Williams D.L. Intramolecular Proton Transfer Reaction in Excited Fluorescent Compounds / D.L. Williams, A. Heller // *J. Phys. Chem.* – 1970. – Vol. 24. – P. 4473–4480.
31. Double-Proton Transfer in 2,5-bis(2-Benzoxazolyl)-Hydroquinone? / [J. Weiß, V. May, N.P. Ernsting et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 346. – P. 503–511.
32. From ultrafast events to equilibrium – uncovering the unusual dynamics of ESIPT reaction: the case of dually fluorescent diethyl-2,5-(dibenzoxazolyl)-hydroquinone / [P. Wnuk, G. Burdzinski, M. Sliwa et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 16. – P. 2542–2552.
33. Orlando C.M. Red- and near-infrared luminescent benzazole derivatives / C.M. Orlando, J.G. Wirth, D.R. Heath // *Chemical Communications.* – 1971. – Vol. 48. – P. 1550–1552.
34. Tarkka R.M. Effects of electron delocalization on intramolecular proton transfer / R.M. Tarkka, S.A. Jenekhe // *Chem. Phys. Letters.* – 1996. – Vol. 260. – P. 533–538.
35. Time-resolved resonance Raman scattering of the excited singlet state of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole after excited state intramolecular proton transfer /

V. Kozich, J. Dreyer, A. Vodchits, W. Werncke // Chem. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 415. – P. 121–125.

36. Resonance Raman studies of heterocyclic aromatic compounds showing ultrafast intramolecular proton transfer / M. Pfeiffer, K. Lenz, A. Lau, T. Elsaesser / J. Raman Spectrosc. – 1995. – Vol. 26. – P. 607–615.

37. Analysis of the Vibrational Spectra of Heterocyclic Aromatic Molecules Showing Internal Proton and Deuterium Transfer / [M. Pfeiffer, K. Lenz, A. Lau et al.] // J. Raman Spectrosc. – 1997. – Vol. 28. – P. 61–72.

38. Mordzinski A. Excited state intramolecular proton transfer: The structural and dynamic aspects / A. Mordzinski. – Warsaw: Institute of Physical Chemistry PAN, 1990 – 72 p.

39. Kwon J.E. Advanced Organic Optoelectronic Materials: Harnessing Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Process / J.E. Kwon, S.Y. Park // Adv. Mater. – 2011. – Vol. 23. – P. 3615–3642.

40. Imidazole-Based Excited-State Intramolecular Proton-Transfer Materials: Synthesis and Amplified Spontaneous Emission from a Large Single Crystal / [S. Park, O.-H. Kwon, S. Kim et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – Vol. 127. – P. 10070–10074.

41. Optical switching of 2-(2'-hydroxyphenyl) benzoxazole in different solvents / [G. Zhang, H. Wang, Y. Yu et al.] // Appl. Phys. B. – 2003. – Vol. 76. – P. 677–681.

42. A fiber-optic fluorescence sensor for lithium ion in acetonitrile / W. Qin, S.O. Obare, C.J. Murphy, S.M. Angel // Anal. Chem. – 2002. – Vol. 74. – P. 4757–4762.

43. Temperature-Dependent Ratiometric Fluorescence from an Organic Aggregates System / [J. Huang, A. Peng, H. Fu et al.] // J. Phys. Chem. A. – 2006. – Vol. 110. – P. 9079–9083.

44. Sepiol J. Multi-colour laser spectroscopy of molecular systems with hydrogen bonds: proton-transfer dyes and van der Waals complexes / J. Sepiol – Warszawa, 1993 – 78 p.

45. Jasny J. Multifunctional spectrofluorimetric system / J. Jasny // Journal of Luminescence. – 1978. – Vol. 17. – P. 149–173.

46. Gaussian 03, Revision B.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

47. The General Atomic and Molecular Electronic Structure System / [M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz et al.] // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14. – P. 1347–1363.

48. Gordon M.C. Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later / M.C. Gordon, M.W. Schmidt // Theory and Applications of Computational Chemistry, the first forty years, Dykstra C.E., Frenking G., Kim K.S., Scuseria G.E. (Ed.) – Elsevier: Amsterdam, 2005 – P. 1167–1189.

49. Neese F. The ORCA program system / F. Neese // WIREs Comput. Mol. Sci. – 2012. – Vol. 2. – P. 73–78.

50. Jensen F. Introduction to Computational Chemistry / F. Jensen – John Wiley & Sons Ltd., 2007 – 624 p.

51. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A.D. Becke // J.Chem.Phys. – 1993. – Vol. 98. – P. 5648–5652.

52. Vosko S.H. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis / S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair // Can. J. Phys. – 1980. – Vol. 58. – P. 1200–1211.

53. Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R.G. Parr // *Phys. Rev. B.* – 1988. – Vol. 37. – 785–789.
54. Irgibaeva I.S. Research of electronic absorption spectra of benzazols derivatives by ab initio calculations / I.S. Irgibaeva, D.A. Birmizhanova, N.N. Barashkov // *Int. J. Quantum Chem.* – 2008. – Vol. 108. – P. 2700–2710.
55. Yanai T. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP) / T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 393. – P. 51–57.
56. Aradi B. DFTB+, a sparse matrix-based implementation of the DFTB method / B. Aradi, B. Hourahine, Th. Frauenheim // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – Vol. 111. – P. 5678–5684.
57. Seifert G. Density-functional tight binding – an approximate density-functional theory method / G. Seifert, J.-O. Joswig // *WIREs Comput. Mol. Sci.* – 2012. – Vol. 2. – P. 456–465.
58. Elstner M. Density functional tight binding / M. Elstner, G. Seifert // *Phil. Trans. R. Soc. A.* – 2014. – Vol. 372. – P. 20120483–12.
59. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties / [M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1998. – Vol. 58. – P. 7260–7268.
60. Extension of the self-consistent-charge density-functional tight-binding method: Third-order expansion of the density functional theory total energy and introduction of a modified effective coulomb interaction / [Y. Yang, H. Yu, D. York et al.] // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – Vol. 111. – P. 10861–10873.
61. Gaus M. DFTB3: Extension of the Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding Method (SCC-DFTB) / M. Gaus, Q. Cui, M. Elstner // *J. Chem. Theory Comput.* – 2011. – Vol. 7. – P. 931–948.
62. Hydrogen bonding and stacking interactions of nucleic acid base pairs: a density-functional-theory based treatment / [M. Elstner, P. Hobza, T. Frauenheim et al.] // *J. Chem. Phys.* – 2001. – Vol. 114. – P. 5149–5155.

63. Uff, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations / [A.K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – Vol. 114. – P. 10024–10035.
64. Monkhorst H.J. Special points for brillouin-zone integrations / H.J. Monkhorst, J.D. Pack // Phys. Rev. B. – 1976. – Vol. 13. – P. 5188–5192.
65. DMAREL, version 3.1 / S.L. Price, D.J. Willock, M. Leslie, G.M. Day – 2001.
66. The relaxation of molecular crystal structures using a distributed multipole electrostatic mode / D.J. Willock, S.L. Price, M. Leslie, C.R.A. Catlow // J. Comput. Chem. – 1995. – Vol. 16. – P. 628–647.
67. Day G.M. Atomistic Calculations of Phonon Frequencies and Thermodynamic Quantities for Crystals of Rigid Organic Molecules / G.M. Day, S.L. Price, M. Leslie // J. Phys. Chem. B. – 2003. – Vol. 107. – P. 10919–10933.
68. Stone A.J. Distributed multipole analysis: Stability for large basis sets / A.J. Stone // J. Chem. Theory Comput. – Vol. 1. – 2005. – P. 1128–1132.
69. Zhizhin G.N. Optical Spectra and Lattice Dynamics of Molecular Crystals / G.N. Zhizhin, E. Mukhtarov – Elsevier: Amsterdam, the Netherlands, 1995 – 446 p.
70. First-order Raman spectra of $AB'_{1/2} B''_{1/2}O_3$ double perovskites / S.A. Prosandeev, U. Waghmare, I. Levin, J. Maslar // Phys. Rev. B. – 2005. Vol. 71. – P. 214307–9.
71. Le Ru E.C. Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy / E.C. Le Ru, P.G. Etchegoin – Elsevier: Amsterdam, the Netherlands, 2009 – 688 p.
72. Shrader B. Raman and Infrared Spectroscopy of Molecular Crystals / B. Shrader // Molecular Spectroscopy. – Vol. 5. – Ed. by R. F. Barrow – Royal Society of Chemistry, London: Burlington House, 1978 – P. 235 – 258.
73. Varsanyi G. Vibrational Spectra of Benzene Derivatives / G. Varsanyi, S. Szoke – New York and London: Academic Press, 1969 – 430 p.
74. Ultrafast vibrational relaxation processes induced by intramolecular excited state hydrogen transfer / M. Rini, J. Dreyer, E.T.J. Nibbering, T. Elsaesser // Chem. Phys. Lett. – 2003. – Vol. 374. – P. 13–19.

75. Syetov Y. Infrared spectra of the benzoxazoles exhibiting excited state proton transfer / Y. Syetov, A. Vdovin // *Vib. Spectrosc.* – 2010. – Vol. 53. – P. 146–150.
76. 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. – V. 26. – № 1. – P. 57–62.
77. 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.
78. Setov E. Analysis of Infrared Spectrum of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole by DFT Calculatons / 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.
79. Scott A.P. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree–Fock, Møller–Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors / A.P. Scott, L. Radom // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100. – P. 16502–16513.
80. Пуле А. Колебательные спектры и симметрия кристаллов / А. Пуле, Ж.П. Матье – М.: Мир – 1973. – 437 с.
81. Zlobina L.I. Lattice Raman scattering of light in bioorganic crystal structures / L.I. Zlobina, V.S. Gorelik, V.A. Shcheglov // *J. Russian Laser Research.* – 1993. – Vol. 14. – P. 191–218.
82. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы / А.И. Китайгородский. – М.: Наука, 1971 – 424 с.
83. 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.

84. Syetov Y. TDDFT calculations of electronic spectra of benzoxazoles undergoing excited state proton transfer / Y. Syetov // J. Fluoresc. – 2013. – Vol. 23. – P. 689–696.
85. Syetov Y. Low-frequency Raman spectrum of crystalline 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole and density-functional based tight-binding phonon calculations / Y. Syetov // Ukr. J. Phys. Opt. – 2017. – V. 18. – № 2. – P. 67–76.
86. 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.
87. 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.
88. Комбинационное рассеяние света на решеточных модах кристаллов 2-(2'-гидроксифенил)бензоксазола / [Е. А. Сетов, В.Н. Моисеенко, А.В. Вдовин и др.] // Вісник Дніпропетровського університету. Серія «Фізика. Радіoeлектроніка». – 2001. – Вип. 7. – С. 53–57.
89. 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.
90. Syetov Y. Infrared Spectrum of 2,5-di-(2'-benzoxazolyl)phenol / Y. Syetov, A. Vdovin // XVIII International School-Seminar «Spectroscopy of Molecules and Crystals», 20–28 September 2007, Beregove, Crimea, Ukraine: Book of Abstracts. – P. 60.
91. Syetov Y. Luminescence spectrum of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole in the solid state / Y. Syetov // Ukr. J. Phys. Opt. – 2013. – V. 14. – № 1. – P. 1–5.
92. 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.

93. 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.

94. Сетов Е. Люминесценція бензоксазолов с внутримолекулярним фотопереносом протона в твердому фазовому стані / 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.

95. 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.

96. Agranovich V.M. Electronic excitation energy transfer in condensed matter / V.M. Agranovich, M.D. Galanin – Amsterdam: North-Holland, 1982 – 371 p.

97. 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.

98. Syetov Y. Optical absorption and luminescence spectra of 2,5-di-(2-benzoxazolyl)phenol in the solid state / Y. Syetov // Ukr. J. Phys. Opt. – 2017. – V. 18. – № 3. – P. 139–142.

99. Grimme S. Double Hybrid Density Functional Theory for Excited States of Molecules / S. Grimme, F. Neese // J. Chem. Phys. – 2007. – Vol. 127. – P. 154116–18.

ДОДАТОК

Список публікацій здобувача

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 Calculatons / 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.

Апробація результатів дисертації

Основні положення роботи викладено та обговорено на міжнародних та всеукраїнських науково-практичних конференціях:

1. XVII International School-Seminar «Spectroscopy of Molecules and Crystals», (Beregove, Crimea, Ukraine, September 20 – 26, 2005, форма участі – постерна доповідь).
2. XVIII International School-Seminar «Spectroscopy of Molecules and Crystals», (Beregove, Crimea, Ukraine, September 20 – 27, 2007, форма участі – постерна доповідь).

3. XX International School-Seminar «Spectroscopy of Molecules and Crystals», (Beregove, Crimea, Ukraine, September 20 – 27, 2011, форма участі – постерна доповідь).
4. XXI International School-Seminar «Spectroscopy of Molecules and Crystals», (Beregove, Crimea, Ukraine, September 22 – 29, 2013, форма участі – постерна доповідь).
5. IV Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи» (Луцьк, Україна, 28 – 29 жовтня 2016 р., форма участі – публікація тез).
6. XXIII International School-Seminar «Spectroscopy of Molecules and Crystals», (Kyiv, Ukraine, September 20 – 25, 2017, форма участі – постерна доповідь).
7. II Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» MEICS-2017. (Дніпро, Україна, 22 – 24 листопада 2017, форма участі – усна доповідь).
8. III Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» MEICS-2018. (Дніпро, Україна, 21 – 23 листопада 2018, форма участі – пленарна доповідь).