

ВОЗБУЖДЕННЫЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ И ВИБРОННЫЕ УРОВНИ И СТРУКТУРА ФОТОХРОМНОГО МАТЕРИАЛА

Хамчуков Ю.Д.¹, Гладков Л.Л.², Сычёв И.Ю.¹, Любимов А.В.³

^{1a} Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск.

Khamch@tut.by

² Учреждение образования «Высший государственный колледж связи», Минск,

llglad@tut.by

³ Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва,

aleksanlyubimov@yandex.ru

Поскольку колебательные и вибронные уровни энергии фотохромных молекул участвуют в процессе поглощения и диссипации поглощённых квантов оптического диапазона, информация об их свойствах имеет большое значение для исследования фотохромизма и применения фото- и термохромных материалов[1]. На оптические свойства фотохромного материала также влияет его надмолекулярная структура. Поэтому теоретически и экспериментально исследованы колебательные и вибронные уровни энергии фотохромного материала, созданного из потоков термораспыленного материала порошков молекул спиропиранов, и спирооксазинов. Методом оптической микроскопии изучена надмолекулярная структура таких материалов.

В качестве первого шага в исследовании колебательных спектров получены КР и ИК спектры индолиноспирофтооксазина: 1,3-дигидро-1,3,3'-триметилспиро[2Н-индол-2,3'-[3Н]нафто [2,1-б][1,4]оксазин] (ИСНО) в исходной спироформе и выполнен квантово-механический расчет нормальных колебаний (НК) методом функционала плотности.

Синтез ИСНО и других фотохромных молекул, представленных в этой работе, проведен по методикам, опубликованным в [2]. Экспериментальные колебательные спектры измерены аналогично работе [3]. Покрытия из порошка фотохромных молекул получены на вакуумном посту ВУП-4 по стандартной методике.

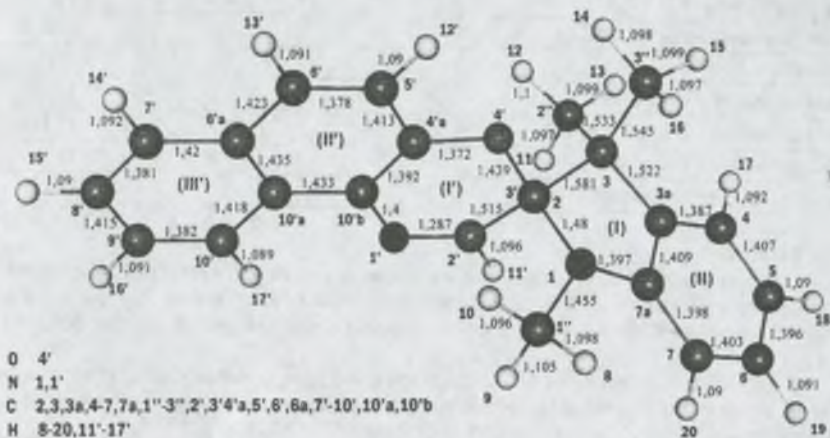


Рис.1. Структура молекулы ИСНО, нумерация атомов и колец, а также длины связей оптимизированной конфигурации изолированной молекулы

Расчёт были выполнены с использованием обменно-корреляционного функционала BPE по алгоритму, реализованному в квантово-химической программе [4]. Сначала оптимизировалась геометрия молекулы. На рис.1 приведены обозначения атомов и колец молекулы ИСНО, а также рассчитанные длины связей, которые согласуются с рентгеноструктурными данными сходной по строению молекулы 1,3,3,5,6-пентаметилспиро(индолин-2,3'-3Н-пуридо[3,2-*f*][1, 4]бензоксазина [5]. Затем были проведены расчеты нормальных колебаний (НК) и интенсивностей в ИК-спектрах.

Экспериментальные и теоретические результаты сведены в таблицу и частично представлены ниже по тексту.

Особый интерес представляют колебания с участием связей CO, C₂O (C₂ – обозначение спироатома углерода 2). Можно предположить, что наиболее благоприятные условия для разрыва связи C₂O будут возникать в электронно-колебательном состоянии, в котором указанная связь имеет наибольшую амплитуду изменений [1]. Согласно результатам расчетов в основном состоянии эта связь сильнее всего изменяется в НК с рассчитанными частотами 853, 1039, 1084 и 1174 см⁻¹. В возбужденном электронном состоянии значения частот, конечно, изменятся, однако можно сделать вывод, что частоты НК, которые, возможно, участвуют в процессе перехода молекулы в мероцианиновую форму под воздействием ультрафиолетового излучения, лежат в интервале 800–1200 см⁻¹.

Таблица. Отнесение колебательных частот (ν , см⁻¹) молекулы CNO, активных в ИК, КР спектрах в области частот 20 – 1650 см⁻¹

№	$\bar{\nu}_{расч}$	$\bar{\nu}_{ИК}$ (эксп.)	$\bar{\nu}_{КР}$	Форма колебаний
4	109	—	104	ρ (III', 6' a-10' a), τ (II', 4'-10' b), ρ (III'), ρ (II, 3a-6)
5	113	—	116	ρ (III', 6' a-10' a), τ (II', 4'-10' b), ρ (III'), ρ (II, 3a-6), CCC _M
6	124	—	125	ρ (NC _M), ρ (II, 3a-6),
48	815	815	—	ρ (II), τ (II)
49	847	845	—	ρ (I', III'), τ (I' III'), C ₂ O
50	853	860	—	C ₂ O, δ (I)
51	865	878	880	CN (I), δ (I', III'), τ (I', III')
52	868			CN (I'), CO (I'), δ (III', II')
61	945, 988	985, 995	975	ρ (III') δ (C _M H), CN (I), τ (I')
62	1018	1010	—	CC (II, III')
63	1022		—	CC (II, III'), CN (I, I')
64	1039	—	—	OC ₂ C (I'), C ₂ O, NCC (I')
65	1060	1060	1060	δ (II), NC _M
66	1078	1075	—	C-C (I'), CN (I'), CO
67	1084	1090	—	C-C (I'), CN (I'), C ₂ O, C ₂ OC (I')
68	1098	1110	—	NC _M H (I)
69	1106		—	CC (II), CC _M H, C ₂ O, δ (I)
74	1159	1160	1160	CC (I), CC _M H (I), CCC _M (I)
75	1168	1180	—	C-N (I'), NC _M (I), CC _M (I)
76	1174	1190	—	C ₂ O, CC _M (I), CC (I', I), CC _M H (I)
77	1189		—	C ₂ N, C ₂ O, CN (I), CC (I), NC _M (I), NC _M H
78	1219	1210	1203	CC (II', III'), CCC (III'), CCH (III')
79	1238	1230	—	—CO (I'), CC (II'), CCO
80	1251	—	1245	CC (I), CCC _M , CC _M H
81	1266	—	—	CO, CC (III'), CCC (III'), CCH (III')
82	1282	1270	—	CCH (II), NC _M (I), CCN (I)
117	1615	—	1611	CC (III', II'), CCC (III'), CCH (III')

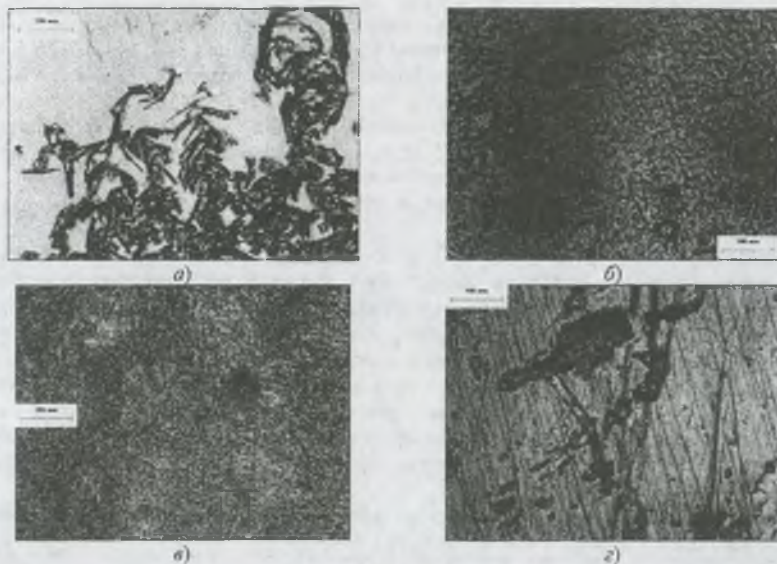


Рис.2. Микрофотографии покрытий молекулы ИСПП. ИСПП-I, ИСНП, ИСНО а, б, в, з, соответственно

Покрытия на пластинах монокристалла КВт отличаются наличием существенного количества кристаллической фазы для индолинового спиропирана без заместителей (ИСПП), индолинового нафтоспиропирана (ИСНП) и ИСНО, а наличие заместителей ИСПП-I (6-NO_2 , $1\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$) в ИСПП приводит к получению покрытий в виде аморфной фазы, рис.2, а, б, в, з, соответственно. Фотохромные свойства таких покрытий изучены нами, в частности в работе [6].

Отличия в ИК и КР спектрах, вероятно, вызваны существенно разным взаимодействием электронного и колебательного движения в основном и возбуждённых электронных состояниях, резонансными эффектами. Эти предположения нуждаются в проверке в виде дальнейших исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований «Фотоника и электроника».

Список литературы

1. Органические фотохромы // Под ред. Ельцова А.В., Ленинград: Химия (1982) 5–14
2. В.Локшин, А.Сама, А.В.Метелица. Успехи химии, 71 (2002) 1015-1039
3. Сборник тезисов докладов IX Международной научной конференции «Лазерная физика и оптические технологии». -Гродно.-30мая-2июня 2012года: Ю.Д.Хамчуков, Л.Л.Гладков, И.Ю.Сычѳв. А.В.Любимов: «Колебательные спектры индолиноспиро-нафтооксазина и их интерпретация». – С.169.
4. Л.Л.Гладков, Ю.Д.Хамчуков, И.Ю.Сычѳв, А.В.Любимов //Журн.прикл.спект.-2012– Т 79.– №1.–С.37-44.
5. W Clegg, N.C. Norman, J.G. Lasch, W.S. Kwak. Acta Cryst., C43 (1987) 804-806
6. Сычѳв И.Ю., Хамчуков Ю.Д., Зайченко Н.Л., Анищенко Э.В. // Журнал прикладной и научной фотографии –1998.– Т. 43. № 5.– С. 54–58.