

Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy
im. Jana Długosza w Częstochowie



Wydział Nauk Ścisłych, Przyrodniczych
i Technicznych

PRACA DOKTORSKA

**Własności optyczne kompozytów
zawierających wybrane związki spiro**

Ilona Radkowska

Promotor główny:

dr hab. Zygmunt Bąk, prof. UJD

Promotor pomocniczy:

dr Piotr Brągiel

Częstochowa, 2022

OŚWIADCZENIE

AUTORA O SAMODZIELNYM NAPISANIU ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Ja niżej podpisana, Ilona Radkowska, doktorantka Wydziału Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego im. Jana Długosza w Częstochowie oświadczam, że przedkładaną rozprawę doktorską pt. **Własności optyczne kompozytów zawierających wybrane związki spiro** napisałam samodzielnie. Oznacza to, że przy pisaniu rozprawy, poza niezbędnymi konsultacjami, nie korzystałam z pomocy innych osób, a w szczególności nie zlecałam opracowania rozprawy lub jej części innym osobom, ani nie odpisywałam tej rozprawy lub jej części od innych osób. Wszystkie elementy pracy, które zostały wykorzystane do jej realizacji (cytaty, ryciny, tabele itp.), a nie będące mojego autorstwa, zostały odpowiednio oznaczone oraz zostało podane źródło ich pochodzenia. Oświadczam również, że drukowana wersja pracy jest identyczna z załączoną wersją elektroniczną. Jednocześnie przyjmuję do wiadomości, że gdyby powyższe oświadczenie okazało się nieprawdziwe, decyzja o nadaniu mi stopnia naukowego doktora zostanie cofnięta. Ponieważ niniejsza praca jest moją własnością intelektualną chronioną prawem autorskim, w związku z zamysłem wydania jej drukiem wyrażam zgodę na udostępnienie mojej rozprawy doktorskiej do celów naukowych i badawczych w internecie.

.....
Data

.....
Podpis autora rozprawy

Streszczenie

Praca poświęcona jest badaniom teoretycznym i eksperymentalnym kompozytów polimerowych zawierających spiropirany. Badania dotyczą dwóch spiropiranów umieszczonych w trzech popularnych matrycach polimerowych: alkoholu poliwinylowym (PVA), polistyrenie (PS) oraz poli(metakrylanie metylu) (PMMA). Celem pracy jest ustalenie zależności pomiędzy właściwościami nieliniowo-optycznymi materiałów kompozytowych a zastosowaną matrycą polimerową na drodze badań eksperymentalnych oraz obliczeń kwantowo-chemicznych wykonanych metodą DFT z kilkoma różnymi funkcjonalami.

Realizacja części eksperymentalnej obejmuje przygotowanie folii polimerowych metodami drop cast oraz solution cast przy użyciu rozpuszczalników różniących się polarnościami, a następnie: 1) przeprowadzenie dla nich szeregu badań umożliwiających wgląd w morfologię i strukturę danego materiału, 2) ustalenie ich trwałości termicznej, 3) weryfikację istnienia fotochromizmu w ciele stałym oraz 4) wykrycie zależności pomiędzy generowanymi efektami nieliniowo-optycznymi a formą fotoizomeru spiropiranu. W tym celu zarejestrowano widma absorpcyjne, oscylacyjne, wykonano pomiary DSC, SEM, generowania drugiej i trzeciej harmonicznej.

W ramach części obliczeniowej przeprowadzono obliczenia kwantowo-chemiczne dla cząsteczek w otoczeniu polimerów traktowanych jak rozpuszczalniki dla dwóch modeli: SCRF oraz ONIOM. Wykorzystano w tym celu kilka funkcjonalów DFT – w tym funkcjonale dalekozasięgowe oraz zawierające poprawki dyspersyjne – a także dwie bazy funkcyjne różniące się wielkością. Badaniom poddano obie formy danego spiropiranu, a dodatkowo prześledzono wpływ grupy symetrii na uzyskiwane rezultaty. Obliczenia dla cząsteczek swobodnych oraz w modelu SCRF traktowano jako badania wstępne – wnioski posłużyły do wykonania badań modelem ONIOM. Sumarycznie wykonano niemal 2700 obliczeń, w tym ok. 1700 obliczeń dla modelu SCRF.

Zwieńczenie pracy stanowi zestawienie wyników obliczeń i prac empirycznych. W części tej ustalono zależności pomiędzy otrzymywanymi rezultatami a (I) rodzajem polimeru, (II) wzajemnymi stężeniami substratów oraz (III) wpływem użytego rozpuszczalnika (polarny/niepolarny). Ponadto wyłoniono metodę (i bazę funkcyjną) dającą największą zgodność z danymi empirycznymi zarówno pod względem danych strukturalnych, jak również obserwowanych empirycznie właściwości badanych związków chemicznych. W przypadku analizy skuteczności danej metody obliczeniowej elementem nowości jest weryfikacja poprawności odtwarzania formy spiropiranu dominującej w danym ośrodku.

Innowacyjny charakter pracy jest związany z kompleksowymi badaniami teoretycznymi przy wykorzystaniu modeli o różnej złożoności obliczeniowej, co ma służyć próbie odtworzenia w możliwie dużym stopniu wyników uzyskanych na drodze badań empirycznych. Należy zauważyć, że w literaturze brak jest doniesień na temat obliczeń dla cząsteczek w matrycach polimerowych, jak również trudno znaleźć złożone badania porównujące oba modele rozpuszczalnikowe w kontekście ich zgodności z wynikami eksperymentalnymi. Tak więc otrzymane rezultaty poszerzają wiedzę na temat skuteczności metod obliczeniowych w zależności od zastosowanego modelu rozpuszczalnikowego, dostarczają dodatkowych informacji na temat właściwości spiropiranów i ich kompozytów polimerowych, a także weryfikują skuteczność odtwarzania określonych stosunków molowych reagentów w badaniach kwantowo-chemicznych.

Słowa kluczowe: spiropiran kompozyt polimerowy DFT NLO SCRF ONIOM

Abstract

This thesis is devoted to the theoretical and experimental studies of polymer composites containing spiropyranes. The research concerns two spiropyran placed in three popular polymer matrices: polyvinyl alcohol (PVA), polystyrene (PS) and poly (methyl methacrylate) (PMMA). The thesis aims to determine correlations between nonlinear-optical properties of composite materials and applied polymeric matrix by the research of experimental studies and quantum-chemical calculations performed with the DFT method with a few different functionals.

The implementation of the experimental part includes the preparation of the polymer foils by the drop cast and solution cast methods using solvents differing in polarities, and then: 1) carrying out a series of studies providing insight into the morphology and structure of a given material, 2) determining their thermal stability, 3) verifying the existence of photochromism phenomenon for the solid-state and 4) finding the dependencies between the generated nonlinear-optical effects and the form of the spiropyran photoisomer. For this purpose, the absorption and oscillation spectra were recorded, the measurements of DSC, SEM, the second and third harmonics generation were performed.

As part of the computational part, quantum-chemical calculations were made for molecules surrounded by the polymers treated as solvents for two models: SCRF and ONIOM models. For this purpose, several DFT functionals were tested - including long-range functionals and functionals containing dispersion corrections – as well as two basis sets differing in size. Both forms of a given spiropyran were tested, and the influence of the symmetry group on the obtained results was also investigated. The calculations for the free molecules and the SCRF model were used as preliminary tests – the conclusions were used to perform calculations with the ONIOM model. In total, almost 2700 calculations were performed, including around 1700 calculations for the SCRF model.

The culmination of the thesis is a comparison of the calculations and empirical results. In this part, the relationships between the obtained results and (I) type of polymer, (II) relative substrates concentrations and (III) influence of the used solvent (polar / non-polar) were determined. In addition, a method (and a basis set) was selected that gives the best compliance with empirical data, both in terms of structural data and the empirically observed properties of the tested chemical compounds. In the case of the analysis of calculation method effectiveness, the revision of the proper dominant form of spiropyran in a given medium is the novelty aspect of the studies.

The innovative nature of the work is related to comprehensive theoretical research using models of different computational complexity, which aim is to try to reproduce the results obtained through empirical research to the greatest possible extent. It should be noted that in the literature there are no reports concerning calculations for molecules in polymer matrices, and it is difficult to find complex studies comparing both solvent models in terms of their compatibility with experimental results. Thus, the obtained results broaden the knowledge about the effectiveness of the computational methods depending on the used solvent model, provide additional information on the properties of spiropyranes and their polymer composites, and verify the efficiency of reproducing specific molar ratios of reagents in quantum-chemical studies.

Keywords: spiropyran polymer composite DFT NLO SCRF ONIOM

Podziękowania

Nie ma czegoś takiego jak osobisty sukces.
Zawsze jest osoba, która nam pomaga,
uczy, pokazuje

Nikodem Marszałek

Na początek chciałabym podziękować z całego serca moim promotorom, którzy wspierali mnie na długo przed rozpoczęciem studiów doktoranckich, a byli nimi:

- ✧ *Pan dr hab. inż. Zygmunt Bąk, prof. UJD* – dziękuję za luzackie podejście do życia, które dawało mi odetchnąć od „wyścigu szczurów” i pozwalało odnaleźć siebie w trudnych momentach, a także za wiarę w moje możliwości.
- ✧ *Pan dr inż. Piotr Brągiel* – właściwie nie wiem, za co nie mam Panu dziękować. Dziękuję za interdyscyplinarność, za rozwijanie we mnie chyba każdego możliwego aspektu, począwszy od spraw czysto naukowych (i to z wielu dziedzin), a kończąc na wątkach artystycznych i społecznych, a także nowinkach z kraju oraz świata. Przez ponad dekadę był Pan dla mnie prawdziwą opoką w trudnych sytuacjach (również osobistych) i wzorem prawdziwego naukowca. Jestem wdzięczna za te wszystkie lata współpracy i naukowej, i dydaktycznej. Dziękuję, że przez ten czas pokazywał mi Pan, że nigdy nie jest za późno na podjęcie kolejnej próby, że niekiedy trzeba szukać rozwiązań nieszablonowych, a zawsze należy wierzyć, że sukces czeka za najbliższym zakrętem.

Myszę, że nie mogłam lepiej trafić z wyborem opiekunów naukowych. Jestem wdzięczna za godziny rozmów, wsparcie i pogodę ducha. W moim odczuciu sposób naszej współpracy był dla mnie idealny – pozwolił mi na pracę w zgodzie z własną osobowością, stanowił mobilizację do poszerzania horyzontów (również geograficznych), a wszystko to było podparte racjonalnymi rozmowami i wzajemnym szacunkiem.

Podziękowania należą się również osobom, które pomogły mi w realizacji badań do pracy doktorskiej i sprawiały, że atmosfera sprzyjała motywacji. Chciałabym serdecznie podziękować kilku osobom, a wśród nich znajduje się:

- *Pan dr hab. Michał Piasecki, prof. UJD* – Dziękuję za cenne wskazówki dotyczące funkcjonowania w szalonym świecie Uczelni, pomoc w czasie trudności (zarówno podczas badań, jak i tych bardziej osobistych) oraz poczucie humoru i dystans wobec spraw trudnych.
- *Pan prof. Mikhail Brik* – za pogodę ducha, wiarę we mnie i wsparcie duchowe oraz pomoc w rozwoju naukowym. Nawet Pana krótkie wizyty w Częstochowie były jak powiew wiatru niosącego nowe pokłady energii.

Dziękuję także za pomoc przy pisaniu wniosków do *NCN* oraz rady dotyczące realizacji i pisania doktoratu. Jestem wdzięczna za bezwiedne (a może nie?) szlifowanie języków obcych. Cudownie jest mieć tak światłych i dobrych współpracowników. Wiem, że zawsze mogę liczyć na pomoc i dobre słowo. Przez te kilka lat czułam się jak wśród najbliższej rodziny.

- Pani dr hab. *Barbara Morzyk-Ociepa, prof. UJD* – Dziękuję za wsparcie w trakcie studiów doktoranckich; przez cały ten czas czułam, że mam w Pani sprzymierzeńca. Dziękuję za rozmowy, które dawały mi do myślenia i wskazywały kierunki dalszego postępowania.
- Pani dr *Ewa Różycka-Sokotońska* – Dziękuję za rady i pomoc w pomiarach XRD monokryształów.
- Pan inż. *Piotr Sawicki* – Dziękuję za pomoc w pomiarach SEM.
- Pan dr inż. *Jarostaw Jędryka* – Dziękuję za znalezienie czasu w swoim napiętym grafiku na przeprowadzenie pomiarów IR, UV-Vis oraz badań MLO.
- Pani prof. *Viorica Simon* oraz Pan dr inż. *Radosław Belka* – Dziękuję za wykonanie pomiarów widm Ramana.

Na koniec, choć to nie umniejsza rangi ważności, chciałabym podziękować moim rodzicom, *Renacie i Markowi Radkowskim*, za cierpliwość przez te wszystkie lata edukacji, wsparcie i akceptację moich planów. Nie zawsze było łatwo ze mną wytrzymać (i za mną nadążyć), dlatego tym bardziej jestem Wam wdzięczna.



W pracy wykorzystano zasoby sprzętowe i programowe Wrocławskiego Centrum Sieciowo-Superkomputerowego w ramach grantu nr. 10138675.
(<http://www.wcss.wroc.pl>)



Spis treści

I	Wstęp teoretyczny	
	Wprowadzenie	13
	Problem badawczy	15
1	Materiały kompozytowe	19
1.1	Zapotrzebowanie na materiały kompozytowe	19
1.2	Definicje materiałów kompozytowych	20
1.3	Budowa kompozytu	20
1.4	Klasyfikacja kompozytów	20
1.5	Laminaty	22
1.6	Charakterystyka kompozytów	23
1.7	Multifunkcjonalne materiały kompozytowe	26
2	Spiropirany	27
2.1	Materiały fotochromowe – historia i definicje	27
2.1.1	Grupy związków fotochromowych	28
2.2	Fotochromizm	30
2.2.1	Dodatni i ujemny fotochromizm	31
2.2.2	Zastosowanie zjawiska fotochromizmu	32
2.3	Spiropirany jako związki fotochromowe	34
2.3.1	Podstawowe informacje o spiropiranach	34
2.3.2	Mechanizm fotoizomeryzacji spiropiranów	35
2.3.3	Równowaga termodynamiczna procesu fotoizomeryzacji	36
2.3.4	Forma zamknięta a otwarta	38

2.3.5	Zastosowania spiropiranów	38
2.3.6	Racematy spiropiranów	40
2.3.7	Różne formy merocyjaniny	40
2.3.8	Wpływ rozpuszczalnika na strukturę spiropiranu	42
2.3.9	Izomery merocyjaniny	43
2.3.10	Funkcjonalność merocyjaniny	44
2.4	Spiropirany w matrycach polimerowych	47
2.4.1	Cząsteczkowe układy multifotochromowe	51

II

Część eksperymentalna

3	Spiropirany w foliach	55
	DANE TECHNICZNE	59
3.1	Badania dla proszków spiropiranów	59
3.1.1	Pomiary DSC	60
3.1.2	Widma IR/Ramana	63
3.2	Badania dla kompozytów polimerowych ze spiropiranami	66
3.2.1	Preparatyka próbek polimerowych	67
3.2.2	Pomiary DSC folii polimerowych	71
3.2.3	Pomiary SEM powierzchni kompozytów ze spiropiranami	77
3.2.4	Widma IR/Ramana	81
3.2.5	Widma UV-Vis	86
3.2.6	Badania NLO dla proszków, roztworów i kompozytów	89
4	Krystalizacja	103
4.1	Metody krystalizacji	103
4.2	Wnioski z badań wstępnych dla pochodnych 1-naftolu	105
4.3	Krystalizacja spiropiranów	105
4.3.1	Wybór rozpuszczalników do krystalizacji	105
4.3.2	Przeprowadzenie krystalizacji	106

III

Część obliczeniowa

	Obliczenia – tytułem wstępu	115
5	Model SCRF	119
5.1	Optymalizacja geometrii	119
5.2	Relacje energetyczne	128
5.3	Symulacja widm	132
5.3.1	Widma Ramana i IR	132
5.3.2	UV-Vis	137
5.4	Właściwości NLO	140
5.4.1	Uzyskiwane wartości parametrów NLO a zastosowana metoda obliczeń	140
5.4.2	Zależności NLO pomiędzy izomerami spiropiranów	144

6	Model ONIOM	149
6.1	Optymalizacja geometrii	149
6.2	Analiza energii	153
6.3	Symulacja widm	156
6.3.1	Widma IR	156
6.3.2	Widma UV-Vis	158
6.4	Właściwości NLO	161

IV

Zestawienie wyników i podsumowanie

7	Zestawienie wyników	167
7.1	Optymalizacja geometrii	167
7.2	Energie	168
7.2.1	Stabilność form spiropiranów	170
7.2.2	Wygląd folii polimerowej a przewidywania dominującej formy spiropiranu	170
7.3	Widma IR	171
7.3.1	Zestawienie z danymi empirycznymi	176
7.4	Widma UV-Vis	178
7.5	Właściwości NLO	179
7.6	Porównanie wyników dla folii polimerowych	181
7.6.1	Wybór rozpuszczalnika: THF a toluen	181
7.6.2	Wybór polimeru, spiropiranu i ich wzajemnego stężenia	183
	Podsumowanie i wnioski	185

V

Materiały dodatkowe

A	Dodatki	193
A.1	Kryształizacja – badania wstępne	193
A.1.1	Wybór rozpuszczalnika	194
A.1.2	Przeprowadzenie kryształizacji wstępnej	194
A.2	Badania dodatkowe – część obliczeniowa	208
A.2.1	Optymalizacja geometrii	208
A.2.2	Porównanie rezultatów obliczeń dla polimerów	208
A.2.3	Energie spiropiranów	211
A.2.4	Symulacja widm	213
	Bibliografia	237
	Spis tabel	237
	Spis rysunków	239
	Dorobek naukowy	247

Wstęp teoretyczny

Wprowadzenie 13

Problem badawczy 15

1 Materiały kompozytowe 19

- 1.1 Zapotrzebowanie na materiały kompozytowe
- 1.2 Definicje materiałów kompozytowych
- 1.3 Budowa kompozytu
- 1.4 Klasyfikacja kompozytów
- 1.5 Laminaty
- 1.6 Charakterystyka kompozytów
- 1.7 Multifunkcjonalne materiały kompozytowe

2 Spiropirany 27

- 2.1 Materiały fotochromowe – historia i definicje
- 2.2 Fotochromizm
- 2.3 Spiropirany jako związki fotochromowe
- 2.4 Spiropirany w matrycach polimerowych



Wprowadzenie

Podróż tysiąca mil zaczyna się
od pierwszego kroku

Konfucjusz

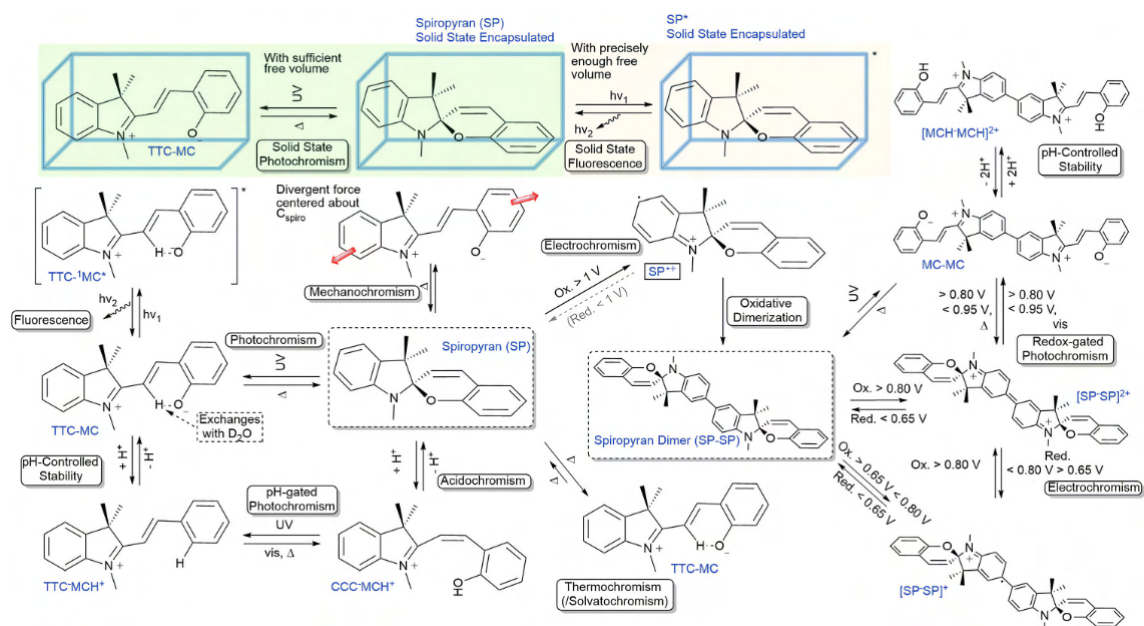
Wśród wielu związków chemicznych wyróżniającą się grupę stanowią związki fotochromowe. Zalicza się do nich wiele klas organicznych związków chemicznych zjednoczonych wspólną cechą, której zawdzięczają swą nazwę – wykazywaniem zjawiska fotochromizmu. Polega ono na odwracalnej zmianie zakresu absorpcji (zabarwienia) związku pod wpływem działania określonej długości fali świetlnej, co wiąże się z istotnymi zmianami właściwości obu izomerów. Najbardziej popularną grupą związków fotochromowych są spiropirany, które występują w dwóch formach znacząco różniących się właściwościami: formie zamkniętego pierścienia spiropiranu (SP) absorbującego na granicy UV/Vis oraz planarnego izomeru tzw. merocyjaniny (MC) wykazującego absorpcję w świetle widzialnym.

W ciągu ostatniego stulecia spiropirany okazały się być wszechstronną grupą związków funkcjonalnych, na co wskazuje szereg zaszeregowanych (przenikających) się właściwości, jak przedstawiono poglądowo na rys. 1. Chociaż są popularnym obiektem badań od ponad wieku, wciąż pozostaje jeszcze wiele do odkrycia – wraz ze wzrostem wiedzy na temat ich podstawowych właściwości rośnie liczba możliwości ich wykorzystania [1]. Niezależnie od wyboru danej funkcjonalności należy zapewnić możliwie stabilne działanie fotoprzełącznika. Niestety spiropirany, podobnie jak wiele związków organicznych, dość szybko ulegają rozkładowi; w ich przypadku najmniej stabilną formą jest merocyjanina. Podejmowane są próby zwiększenia jej trwałości jak np. kompleksacja z jonami metali [2] czy wprowadzanie do struktury podstawników [3], jednakże wymagają one zmian strukturalnych; kolejnym, mniej inwazyjnym, sposobem jest umieszczenie danego związku chemicznego w matrycy (np. polimerowej), która z jednej strony chroni związek przed czynnikami zewnętrznymi, a z drugiej stabilizuje formę otwartą. Dotychczas dla spiropiranów badano różnorodne polimery [4, 5], m.in. polianilinę, polisulfony czy poli(metakrylan metylu) (PMMA).

Celem niniejszej pracy jest przebadanie możliwie w szerokim zakresie (empirycznie i za pomocą modelowania molekularnego) właściwości spiropiranów oraz ich kompozytów polimerowych pod względem zależności uzyskiwanych właściwości nieliniowo-optycznych od rodzaju zastosowanej matrycy polimerowej. Motywacją podjęcia takiej tematyki badań była chęć dalszego zgłębiania właściwości spiropiranów, zwłaszcza ich właściwości NLO (dotychczas szczegółowo przebadano jedynie generowanie drugiej harmonicznej proszku spiropiranu znajdującego się na granicy dwóch ośrodków: powietrza i wody [6]), również po umieszczeniu spiropiranów w różnych matrycach polimerowych, tym bardziej, iż, jak wykazano w [7, 8] spiropirany

wykazują odmienne zachowanie w rozpuszczalnikach różniących się polarnościami (tzw. solwatochromizm). Stąd też zdecydowano się zweryfikować, czy zmiana polarności użytego rozpuszczalnika i/lub polimeru będzie miała istotny wpływ na uzyskiwane właściwości (w tym morfologię) próbek (można przypuszczać, że tak, o czym świadczą m.in. badania dotyczące cienkich warstw z PMMA [9] – rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika decyduje o ostatecznej strukturze polimeru), a w efekcie na poziom generowanego sygnału odpowiedzi NLO (co zostało już odnotowane dla azobenzenów [10]). Z kolei badania teoretyczne z użyciem różnych funkcjonałów DFT mają pozwolić wskazać optymalną metodę do przeprowadzania obliczeń kwantowo-chemicznych dla tej grupy związków chemicznych, a także zweryfikować skuteczność obliczeń dla cząsteczki w otoczeniu polimeru traktowanego jak rozpuszczalnik dla modelu PCM – opisywanego wyłącznie przez charakterystyczną dla polimeru stałą dielektryczną – lub też opisywanego wprost przez różną liczbę merów danego polimeru zdefiniowanych dla modelu ONIOM. Nie znaleziono w literaturze informacji na temat takich badań dla spiropiranów.

Jako kryterium skuteczności metody obliczeń wybrano kompromis pomiędzy złożonością metody obliczeń a zgodnością uzyskiwanych rezultatów z wynikami przeprowadzonych badań eksperymentalnych dla dwóch proszków spiropiranów oraz ich kompozytów polimerowych w postaci folii wykonanych metodami drop castu i solution castu dla trzech polimerów i dwóch rozpuszczalników różniących się polarnościami (PVA, PMMA i PS oraz THF i toluen). Badania empiryczne podjęte w ramach niniejszej pracy miały dwojaki cel: 1) zgromadzenie danych stanowiących dane referencyjne do przeprowadzonych obliczeń kwantowo-chemicznych oraz 2) dobór optymalnego składu i stężeń substratów w celu maksymalizacji pożądanych właściwości wytworzonych kompozytów, co stanowi wytyczne do tworzenia materiałów do konkretnych zastosowań.



Rysunek 1: Przegląd funkcjonalności spiropiranów i ich wzajemnych relacji [1].

Praca zasadnicza zawarta jest na 190 stronach maszynopisu i składa się z pięciu części: części wprowadzającej (technicznej) pozbawionej numeracji, części teoretycznej (rozdziały 1-2) – przeglądu literatury na tematy kluczowe w pracy (podstawowe dane dotyczące materiałów kompozytowych oraz spiropiranów), części eksperymentalnej (rozdziały 3-4; wyniki badań empirycznych dla proszków i folii polimerowych oraz rezultaty przeprowadzanych krystalizacji), części obliczeniowej (rozdziały 5-6; wyniki obliczeń modelem SCRF oraz modelem ONIOM), a także części spajającej oba aspekty prac własnych, czyli zestawienia wyników (rozdział 7). Dodatkowe informacje¹ wyjaśniające (w tym wyniki badań wstępnych) znajdują się w Dodatkach, na str. 193-222.

¹ tamże znajdują się rysunki, których numery zaczynają się od „S”



Problem badawczy

Ten jeden krok, wybranie celu i trzymanie się go, zmienia wszystko

Scott Reed

Badania zostały zaplanowane jako odrębne, choć finalnie zazębiające się ze sobą, dwie części: prace eksperymentalne oraz obliczenia kwantowo-chemiczne.

Jako problem badawczy zostały wyszczególnione następujące elementy:

- Opracowanie efektywnej metody obliczeń do przewidywania właściwości proszków spiropiranów oraz kompozytów polimerowych – stanowiącej kompromis pomiędzy prostotą metody a zgodnością z eksperymentem – na podstawie zestawienia wyników eksperymentalnych z teoretycznymi;
- Dobór optymalnego stężenia spiropiranu oraz rodzaju matrycy polimerowej w celu maksymalizacji pożądanych właściwości (trwałości folii, uzyskiwanych właściwości NLO) z zachowaniem właściwości fotochromowych tworzonego kompozytu polimerowego;
- Przebadanie właściwości NLO dla spiropiranów znajdujących się w różnych środowiskach (proszek, roztwór, kompozyt polimerowy).

Realizacja problemów badawczych opiera się na poniższych założeniach:

- Możliwym jest przygotowanie kompozytu złożonego ze spiropiranu w matrycy polimerowej, aby zachowane zostały jego właściwości fotochromowe przy jednoczesnym zwiększeniu stabilności spiropiranu.
- Zmiana formy, ze SP na MC i odwrotnie, w przypadku cząsteczek w roztworze oraz matrycy polimerowej, wiąże się ze skokową zmianą właściwości nieliniowo optycznych tych związków;
- Obliczenia prowadzone dla cząsteczek spiropiranów w matrycach polimerowych wskazują na możliwość prognozowania właściwości zgodnych z danymi empirycznymi.

Na tej podstawie zostały sformułowane: teza pracy i hipotezy badawcze.

Teza pracy

**Wykorzystanie polimeru o niskiej polarności sprzyja polepszeniu właściwości nieliniowo-
optycznych kompozytów polimerowych ze spiropiranami.**

Hipotezy badawcze

W pracy doktorskiej zostały wyróżnione cztery główne hipotezy, których słuszność zostanie zweryfikowana:

1. Solwatochromizm (wpływ polarności rozpuszczalnika) ma kluczowy wpływ na właściwości spiropiranów w polimerach w postaci folii, a w konsekwencji technologiczne znaczenie odgrywa dobór właściwego rozpuszczalnika;
2. Spiropiran umieszczony w matrycy polimerowej generuje wyższy sygnał NLO dla merocyjaniny (formy otwartej) niż dla formy zamkniętej;
3. Obliczenia właściwości strukturalnych oraz optycznych (w tym NLO) metodą DFT z wykorzystaniem funkcjonału uwzględniającego poprawki dalekozasięgowe polepszają zgodność przewidywanych właściwości z danymi empirycznymi;
4. Wyniki uzyskane przy wykorzystaniu modelu ONIOM są bliższe wynikom empirycznym niż uzyskane dla modelu SCRF.

Przedmiot badań

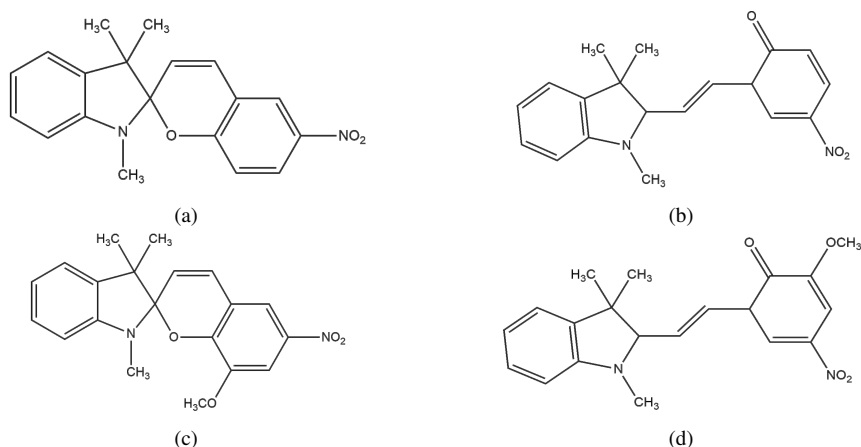
W pracy doktorskiej niemal cała uwaga jest skupiona na badaniu spiropiranów umieszczonych w matrycach polimerowych. Dlatego też poniżej zostaną przedstawione związki chemiczne, które zostaną poddane szczegółowym badaniom.

Spiropirany wybrane do badań

Rozważane są dwie cząsteczki spiropiranów wraz z ich formami otwartymi: kwas 3-(3',3'-dimetylo-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1-yl)opropanowy (**SP1**), kwas 3-2-[2-(5-nitro-2-oksydofenyl)etenyl]-3,3-dimetylo-3H-indol-1-ium-1-yl)opropanowy (**MC1**), a także (R)-8-metoksy-1',3',3'-trimetylo-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin] (**SP2**), (E)-2-metoksy-4-nitro-6-((Z)-2-(1,3,3-trimetyloindolin-2-ylideno)cycloheksa-2,4-dienon (**MC2**). Zostały one przedstawione na rys. 2.

Badane spiropirany różnią się między sobą tylko jednym elementem: obecnością grupy metoksylowej przyłączonej do nitrobenzenu w SP2; w SP1 nie ma w tym miejscu żadnego podstawnika. Należy zauważyć, iż w obu spiropiranach występuje podstawnik nitrowy. Jak wykazano w [11], podstawniki są ważne dla właściwości spiropiranów: wprowadzenie podstawnika elektronoakceptorowego (zwłaszcza w pozycji para do fenolanu MC) polepsza właściwości otwartej formy spiropiranu; obecność grupy nitro w pozycji 6 odgrywa kluczową rolę w stabilizowaniu formy otwartej spiropiranu, a także determinuje jej czas półtrwania (z ang. *half-life time*) oraz liczbę cykli izomeryzacji.

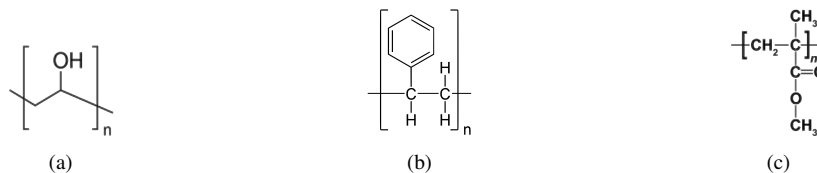
Nie zostanie tu przedstawiony ich bardziej szczegółowy opis, gdyż najważniejsze właściwości spiropiranów są omówione w rozdziale 2, natomiast ich parametry geometryczne zostaną przytoczone w rozdziale 4 poświęconym krystalizacji oraz w części obliczeniowej (rozdział 5).



Rysunek 2: Badane cząsteczki spiropiranów: (a) – SP1; (b) – MC1; (c) – SP2 oraz (d) – MC2.

Matryce polimerowe do tworzenia folii

Kompozyty polimerowe stanowią najbardziej wszechstronnie wykorzystywane materiały do różnorodnych zastosowań, gdyż umieszczenie danego związku chemicznego w matrycy powoduje zmianę wielu właściwości materiału (więcej o materiałach funkcjonalnych w rozdziale 1). Aby ustalić najlepszy rodzaj kompozytu, niezwykle istotne jest wybranie polimeru stanowiącego matrycę, a następnie ustalenie pożądanego jej kształtu i rozmiaru [12]. Do badań wybrano trzy popularne polimery: alkohol poliwinylowy (PVA), polistyren (PS) oraz poli(metakrylan metyłu) (PMMA), jak zobrazowano na rys. 3. Ich krótka charakterystyka zostanie przedstawiona w poniższych sekcjach.



Rysunek 3: Polimery badane w niniejszej pracy: (a) – PVA [13]; (b) – PS; na podstawie [14] oraz (c) – PMMA [15].

PVA

Alkohol poliwinylowy² jest najczęściej stosowanym polimerem syntetycznym do zastosowań biomedycznych (więcej w [17, str. 73]) [17, str. 60-61] oraz przemyśle spożywczym [18, str. 69]. Wykorzystywany jest również w membranach, przemyśle tekstylnym oraz w kompozytach polimerowych ze względu na łatwość formowania [12, str. 37-38][16]. PVA można w łatwy sposób mieszać z polimerami oraz materiałami naturalnymi, stąd wywodzi się jego duża aplikacyjność [17, str. 60-61]. Ponadto może tworzyć jednorodne folie o wysokiej jakości optycznej, które mogą być wykorzystywane do urządzeń do optyki nieliniowej oraz sensorów optycznych, a co więcej, matryca z PVA dzięki obecności swobodnych grup hydroksylowych umożliwia przyłączanie innych materiałów poprzez wiązania wodorowe [16].

Właściwości fizyko-chemiczne (m.in. lepkość, temperatura topnienia, pH, współczynnik załamania światła, przerwa energetyczna, gęstość, krystaliczność, rozpuszczalność w wodzie, stopień polimeryzacji itp. [16]) PVA są ściśle zależne od stopnia jego hydrolizy [17, str. 60], stąd wyróżnia się dwie klasy PVA: częściowo zhydrolizowany (jego wzór strukturalny można znaleźć w [16]) – o hydrolizie 92.2-96.5% oraz w pełni zhydrolizo-

²Szczegółowe informacje na temat syntezy PVA można znaleźć w [13] oraz [16].

wany (przedstawiony na rys. 3(a)) – o hydrolizie 98-99% [13, 16]. Z kolei taktyczność³ tego polarnego [20] polimeru zależy od metody syntezy; zwykle komercyjnie dostępny PVA występuje w formie ataktycznej [13]. PVA ma dobre właściwości mechaniczne (jest elastyczny, mocny i twardy [16]), doskonałą stabilność termiczną, a także dużą odporność na działanie substancji gazowych oraz czynników środowiskowych [12, str. 37-38].

PVA jest polimerem nietoksycznym [12, str. 37][16], który rozpuszcza się w wodzie oraz w ograniczonym stopniu w etanolu; nie ulega natomiast rozpuszczeniu w rozpuszczalnikach organicznych [17, str. 60-61][13]. Jest odporny na działanie tlenu i dwutlenku węgla (pod warunkiem, że nie pochłonie wody – wykazuje silną higroskopijność). Ze względu na łatwość degradacji i jego rozpuszczalność nazywany jest „zielonym polimerem” [17, str. 60-61].

PS

Polistyren⁴ jest jednym z najczęściej stosowanych polimerów termoplastycznych na świecie dzięki swym właściwościom: dobrej odporności chemicznej, dużemu współczynnikowi załamania, przewodnictwu elektrycznemu, łatwości zabarwiania oraz przetwarzania, jak również niskim kosztom produkcji. Jest polimerem niepolarnym [22], który znajduje różnorodne zastosowania: jako części maszyn, w elektronice, w obuwnictwie (obcasy) [23, 24], jako pojemniki, słoiki, zabawki oraz inne przedmioty codziennego użytku [21, str. 575]. Do jego wad można zaliczyć niszczenie (pęknięcie) spowodowane wielokrotnie przykładowym naciskiem lub wystawieniem na działanie czynników zewnętrznych (jak np. promieniowanie UV, a zwłaszcza UV-B) mogących spowodować zmiany strukturalne, chemiczne lub fizyczne. Degradacja spowodowana promieniowaniem UV zachodzi najprawdopodobniej w wyniku zrywania wiązań w łańcuchach [23]. Ponadto jego naturalna biodegradacja zachodzi na tyle powoli (mniej niż 1% po 90 dniach) i jest na tyle skomplikowanym procesem (szczegóło na temat podjętych sposobów jego biodegradacji można znaleźć w [24]), że dotychczas sądzono, że polistyren jest niebiodegradowalny [24].

Polistyren jest syntetycznym aromatycznym polimerem [24], który komercyjnie występuje jako polimer ataktyczny przypominający szkło. PS jest twardy i raczej kruchy [24, 14].

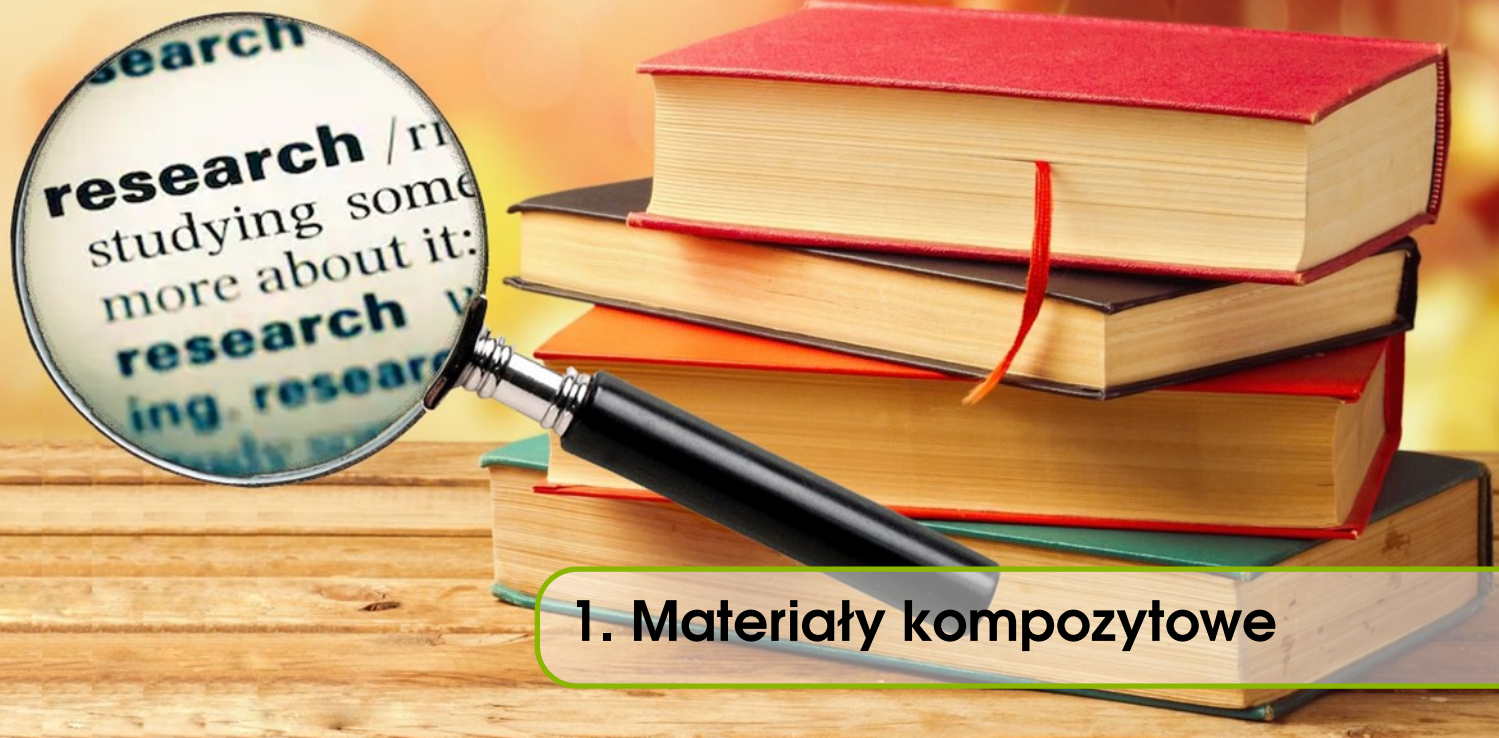
PMMA

Poli(metakrylan metylu) (szkło pleksi [15, str. 163]) jest optycznie transparentnym, twardym i sztywnym polimerem termoplastycznym, który początkowo służył jako substytut szkła ze względu na lekkość, odporność na kruszenie i dużą wytrzymałość [17, str. 62][25, str. 220], a obecnie służy za ekonomicznie bardziej opłacalną alternatywę poliwęglanu, gdy nie jest niezbędna ekstremalnie duża wytrzymałość, a co więcej w porównaniu do poliwęglanu nie zawiera potencjalnie szkodliwych składników (jak bisfenol-A) [26]. Polimer ten wykorzystywany jest m.in. jako włókna optyczne w telekomunikacji czy endoskopii, w sensorach/aparatach optycznych, w dostarczaniu leków, w implantach dentystrycznych oraz zastosowaniach biomedycznych (więcej w [17, str. 76]) [17, str. 62-63][25, str. 220].

PMMA jest polimerem słabo polarnym [27, 28], ma dużą odporność na promieniowanie UV oraz dobre właściwości optyczne. Jest to najtwardszy polimer termoplastyczny posiadający odporność na rysy oraz działania chemikaliów (poza węglowodorami aromatycznymi i z podstawnikami chlorkowymi, estrami i ketonami) [17, str. 62-63], a na dodatek o niskiej toksyczności [26]. Niestety PMMA wykazuje złożony mechanizm termicznego rozkładu [17, str. 62].

³Taktyczność opisuje stereochemię ułożenia merów tworzących łańcuch polimerowy. Polimer ataktyczny charakteryzuje się losowym ułożeniem merów w łańcuchu, polimer izotaktyczny ma mery ułożone w identyczny sposób, natomiast polimer syndiotaktyczny jest tworzony przez mery ułożone naprzemiennie [19, str. 65, 67].

⁴Schematyczny sposób wytwarzania polistyrenu znajduje się w [21, str. 574-575].



1. Materiały kompozytowe

Wszystko można robić lepiej,
niż robi się dzisiaj

Henry Ford

Spiropiran w matrycy polimerowej stanowi przykład materiału kompozytowego, gdyż wykazuje on odmiennie właściwości niż jego składowe. Poniższy rozdział stanowi przegląd najważniejszych informacji na temat materiałów kompozytowych: ich definicje i budowę, klasyfikacje, charakterystykę, a także zawiera wprowadzenie pojęć dotyczących bardziej złożonych materiałów kompozytowych.

1.1 Zapotrzebowanie na materiały kompozytowe

Materiały kompozytowe są wszechobecne w świecie i istnieją niemal od zarania dziejów; naturalnym materiałem kompozytowym jest chociażby drewno składające się z włókien celulozy połączonych ze sobą za pomocą ligniny. Człowiek wykorzystuje je od tysięcy lat: już ponad 4000 lat p.n.e. najwcześniej znana cywilizacja Mezopotamii wytwarzała tzw. suszone cegły robione z błota wymieszanego ze słomą. Samo błoto po wysuszeniu jest twarde (trudno je zgnieść), ale łatwo można je połamać, próbując je zgiąć (ma niewielką wytrzymałość na zginanie), z kolei słoma ma dużą odporność na zginanie, ale łatwo ją zgnieść; dopiero połączenie obu składników daje cegły odporne zarówno na ściskanie i rozrywanie. Na przestrzeni wieków wraz z rozwojem chemii i technologii udoskonalano właściwości materiałów kompozytowych, zwiększając obszar ich zastosowań [29, 30, 31]. Przez dekady były obiektem badań do zastosowań militarnych (lotnictwo) [32][33], a po II wojnie światowej trafiły do użytku komercyjnego (przemysł budowlany) ze względu na innowacje w redukcji ciężaru materiałów [32][34] (np. kompozyt z aluminium o wypełnieniu z włókien szklanych jest o 25% bardziej wytrzymały niż standardowy aluminiowy kadłub samolotu a jednocześnie o 20% od niego lżejszy [31]) oraz liczne ich zalety nieosiągalne dla konwencjonalnych materiałów monolitycznych [35][36].

1.2 Definicje materiałów kompozytowych

Materiały kompozytowe (inaczej kompozyty) są wykorzystywane w różnych obszarach nauki i techniki, m.in. w inżynierii materiałowej czy w badaniach poświęconych polimerom i ceramice. Stąd też wiele niejednoznacznych definicji, różniących się w zależności od dziedziny ich zastosowań [37, str. 19].

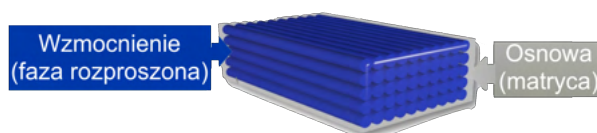
Na ogół kompozyt jest definiowany jako materiał utworzony z co najmniej dwóch komponentów (faz) różniących się właściwościami w taki sposób, że ma on inne (w domyśle lepsze) właściwości niż każdy z komponentów osobno, a także niż wynikałoby to z zsumowania ich właściwości [31][37, str. 19][36]. W przeciwieństwie do stopów metali każdy ze składników zachowuje swoje właściwości mechaniczne, fizyczne i chemiczne [29][36], dlatego łatwo rozróżnić poszczególne elementy kompozytu [31].

Dodatkowe elementy, które niejednokrotnie pojawiają się w definicjach materiałów kompozytowych, są związane ze sposobem ich wytwarzania i połączenia składników. Część definicji zakłada, że kompozyt ma być wytwarzany przez człowieka (co wyklucza naturalne kompozyty), a fazy muszą być wyraźnie od siebie oddzielone, ponadto połączenie powinno zachodzić na poziomie makroskopowym (co eliminuje stopy metali) [37, str. 19].

1.3 Budowa kompozytu

W definicji materiału kompozytowego wskazano, iż składa się on z dwóch podstawowych składników. Są nimi **matryca** i **faza rozproszona** [31][37, str. 19]. W przypadku, gdy kompozyt zawiera więcej składników, nazywany jest **kompozytem hybrydowym** [36].

Matryca nazywana też **osnową** stanowi wypełnienie (zwykle od 10 do 80% objętości) kompozytu i nadaje mu właściwości mechaniczne, kształt oraz chroni materiał przed czynnikami zewnętrznymi, przy okazji stanowiąc spoiwo (a zarazem odpowiednio separując od siebie cząstki w niej rozproszone, co zapobiega ich agregacji) dla elementów fazy rozproszonej (**wzmocnienia**) odpowiadającej za pozostałe właściwości kompozytu, na ogół odgrywające rolę pierwszoplanową podczas planowania właściwości danego materiału [37, str. 19][33][38][39].



Rysunek 1.1: Elementy składowe materiału kompozytowego [40, str. 392].

Właściwości mechaniczne kompozytu zależą od obu składników. Tylko właściwe dobranie wzmocnienia i matrycy warunkuje możliwie dobrą sprawność materiału związaną z odpowiednim zespoleniem wszystkich części [29, str. 1][33][38]. Matryca może być polimerem (mała wytrzymałość i sztywność), metalem (średnia wytrzymałość i sztywność, ale duża plastyczność) lub ceramiką (duża wytrzymałość i sztywność, ale kruchość). Matryce polimerowe i metaliczne poprzez silne wiązania z fazą rozproszoną przenoszą na nią obciążenia wynikające z naprężeń na styku warstw kompozytu [29, str. 1][33][38].

1.4 Klasyfikacja kompozytów

W zależności od przyjętych kryteriów podziału, istnieją różne klasyfikacje materiałów kompozytowych. Najczęściej pod uwagę bierze się: rodzaj stosowanej matrycy, rodzaj i postać wypełnienia oraz miejsce wykorzystania danego kompozytu.

Ostatnie z wymienionych kryteriów jest najmniej popularne i odnosi się raczej do potencjalnych zastosowań komercyjnych, gdyż dzieli kompozyty na:

- **konstrukcyjne** - przeznaczone do pracy z dużymi obciążeniami,
- **niekonstrukcyjne** - mające pożądane właściwości, np. fizyczne [37, str. 22].

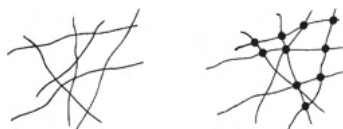
Pozostałe dwa kryteria wiążą się z elementami składowymi kompozytów. Uwzględniając rodzaj zastosowanej matrycy, podstawowy podział jest przedstawiony na rys. 1.2:



Rysunek 1.2: Klasyfikacja materiałów kompozytowych ze względu na rodzaj osnowy [37, str. 21].

Kompozyt metaliczny (z ang. *Metal Matrix Composite*, MMC), jak sama nazwa wskazuje, posiada matrycę metaliczną, w której równomiernie rozproszona jest druga faza [40, str. 411, 413]. Najczęściej jako osnowy używa się formy sproszkowanej popularnych metali: żelaza, niklu czy kobaltu [37, str. 21][41], ale także glinu, magnezu, miedzi, superstopów [40, str. 415][41] i cyrkonu [35]. Właściwości kompozytu zależą od rozmiarów, formy (kształtu) i ilości drugiej fazy w materiale [40, str. 411]. Ze względu na ich metaliczną naturę są podatne na działania operacji stosowanych w metalurgii, a wśród ich właściwości można wyróżnić między innymi: przewodnictwo elektryczne i ciepłe, odporność matrycy na naprężenia, plastyczność oraz łatwość formowania i obróbki cieplnej, co daje materiały bardzo sztywne i wytrzymałe a jednocześnie lekkie [40, str. 413].

Kompozyt polimerowy (z ang. *Polymer Matrix Composite*, PMC) tworzony jest z syntetycznych polimerów termoplastycznych¹ lub termoutwardzalnych² podczas reakcji polimeryzacji. Jest to grupa kompozytów najczęściej stosowana komercyjnie [40, str. 415][41][33][42][39, str. 24-28].



Rysunek 1.3: Porównanie polimeru termoplastycznego i termoutwardzalnego; po lewej – polimer termoplastyczny, po prawej – polimer termoutwardzalny [39].

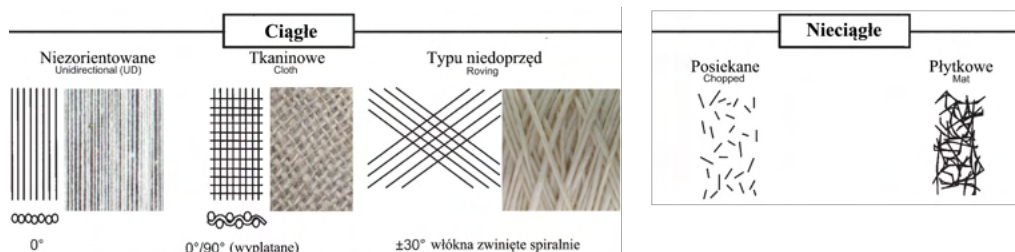
W polimerze termoplastycznym łańcuchy są trzymane blisko siebie słabymi oddziaływaniami van der Waalsa, a pojedynczy łańcuch jest niezwykle silny, stąd duża ich wytrzymałość i sztywność. Polimer termoplastyczny może występować w formie amorficznej (o przypadkowej strukturze ułożenia łańcuchów) lub krystalicznej (mającej wysoki stopień uporządkowania cząsteczek). Pod wpływem temperatury przechodzi ze stanu stałego do ciekłego. Polimer termoutwardzalny jest tworzony z prekursora utwardzanego podczas nieodwracalnej reakcji polikondensacji, w wyniku czego powstaje ściśle związana trójwymiarowa sieć łańcuchów polimerowych. Właściwości mechaniczne tego polimeru zależą od jednostek budujących sieć oraz od długości i gęstości usieciowań [39, str. 25-26].

Kompozyt ceramiczny (z ang. *Ceramic Matrix Composite*, CMC) ma kruchą matrycę ceramiczną [37, str. 21]. Jest to najmniej popularna [30], a zarazem najmłodsza matryca dla kompozytów, z którą wiążą się nowe możliwości zastosowania [36]. Jako osnowy

¹polimery zawierające długołańcuchowe cząsteczki oddzielone od siebie i mogące przesuwać się względem siebie, np. poliamidy, polipropylen, poliwęglan.

²polimery, w których łańcuchy są usieciowane i nie mogą się przesuwać między sobą, np. aminoplasty, fenoloplasty.

stosuje się ceramikę techniczną (Al_2O_3 i Si_3N_4), szkła i tworzywa szklanoceramiczne (np. $\text{LiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$), a także węgiel [41][36]. Na ogół kompozyty ceramiczne są złożone z co najmniej dwóch odrębnych faz ceramicznych połączonych ze sobą w sali mikro pod względem strukturalnym [36].



Rysunek 1.4: Popularne typy wypełnienia za pomocą włókien; rozróżnienie pomiędzy włóknami ciągłymi zostało zilustrowane sposobem ułożenia włókien tkanin; na podstawie [29, str. 1].

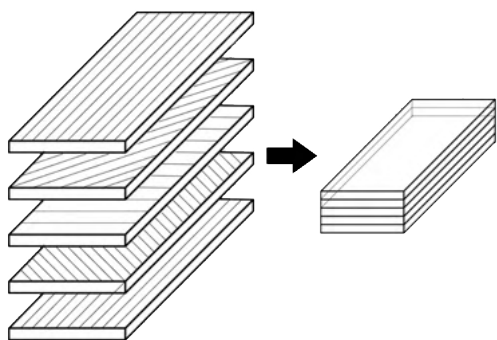
W przypadku klasyfikacji biorącej pod uwagę fazę rozproszoną wyróżnia się kompozyty o wypełnieniu mającym postać:

- **cząstek** o rozmiarach niemal jednakowych we wszystkich kierunkach, które posiadają geometrię regularną (np. sferyczną) lub nieregularną [29, str. 1]:
 - **dyspersyjnych** – są to cząstki o średnicach $0.01 - 0.1 \mu\text{m}$ ceramiczne lub metaliczne zajmujące ok. 15% objętości kompozytu o matrycy metalicznej;
 - **dużych** – cząstki powinny mieć zbliżone rozmiary (ok. $1 \mu\text{m}$) i zajmować objętościowo 20 – 90% materiału [37, str. 21-22];
- **włókien**, w których długość włókna jest znacznie większa niż jego średnica [29, str. 1]; włókna mogą być **ciągłe** – na ogół są zorientowane w jakimś kierunku i mają duże wartości stosunku długości do średnicy – lub **nieciągłe** o losowych kierunkach ich ułożenia i niewielkich stosunkach długości do średnicy [29, str. 1][39]. Wyróżnia się dwa podziały kompozytów włóknistych: ze względu na długość włókien: **krótkie** (do 0.3 mm), **długie** (0.3 – 20 mm) i **ciągłe** (długość włókna \gg jego średnica) oraz materiał ich wykonania (np. **szklane**, **węglowe** itd.) [37, str. 21-22]. Włókna można pogrupować w wiązki lub pasma składające się z 500 – 12 000 włókien, które w kolejnym etapie mogą być pocięte na mniejsze włókna lub skręcone jak włóczka, a następnie wykorzystane do tworzenia wzorów przypominających wzory tkackie; przykłady różnych typów włókien zostały przedstawione na rys. 1.4. Pasma mogą być dalej łączone ze sobą w kable, a każdy z nich zawiera 40 000 – 300 000 włókien. Takie zabiegi są prowadzone w celu ograniczenia błędów związanych z ułożeniem włókien (minimalizacji ich przesunięć), a także maksymalizacji ich stabilności oraz trwałości [33].

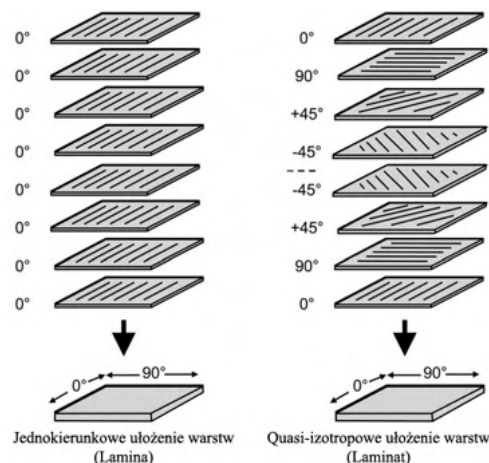
1.5 Laminaty

Laminat jest kompozytem polimerowym zawierającym kilka lub kilkanaście warstw fazy rozproszonej [37, str. 23]. Do tworzenia laminatów wykorzystywane są często kompozyty mające ciągłe włókna poprzez warstwowe układanie (jak na rys. 1.5) poszczególnych kompozytów o różnych orientacjach włókien [29, str. 1]. Liczba warstw, rodzaj włókna i sposób jego splecenia, rodzaj matrycy oraz inne czynniki mogą być modyfikowane w zależności od planowanego zastosowania [38].

Lamina nazywa się pojedynczą warstwę lub ułożenie warstw w tym samym kierunku (mających taką samą orientację), natomiast gdy warstwy są ułożone pod różnymi kątami, tworzą laminat, co zostało zobrazowane na rys. 1.6 [29, str. 7].

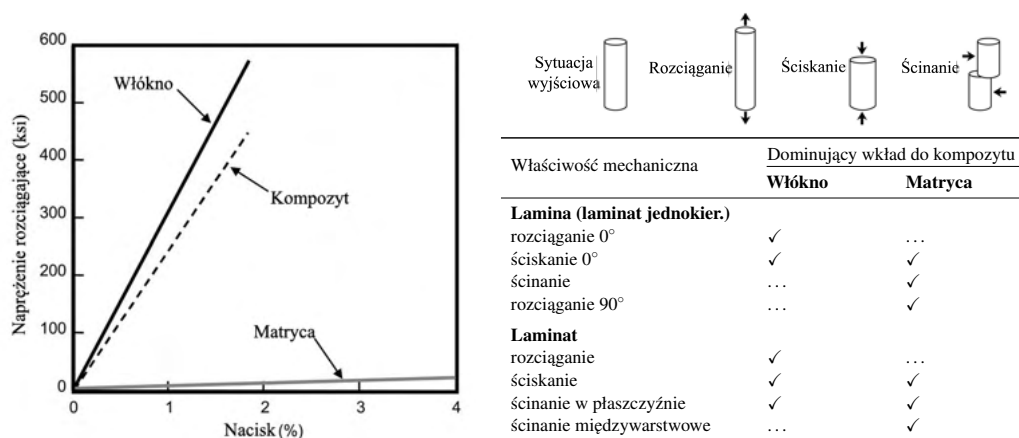


Rysunek 1.5: Budowa laminatu składającego się z pięciu warstw [37, str. 23].



Rysunek 1.6: Rozróżnienie pomiędzy laminą i laminatem; na podstawie [29, str. 7].

Laminaty tworzone są w taki sposób, aby zwiększać wytrzymałość materiału. Najbardziej wytrzymałe i sztywne są laminaty jednokierunkowe (0°), choć ich wytrzymałość dotyczy tylko tego jednego kierunku, w kierunku prostopadłym są bardzo delikatne (słabe) ze względu na przeniesienie obciążeń na matrycę mającą wytrzymałość zazwyczaj ponad pięćdziesięciokrotnie mniejszą niż wykazują przeciętnie włókna [29, str. 7][32]. Na rys. 1.7 zostały przedstawione wzajemne role włókien i osnowy w kształtowaniu właściwości mechanicznych kompozytu.

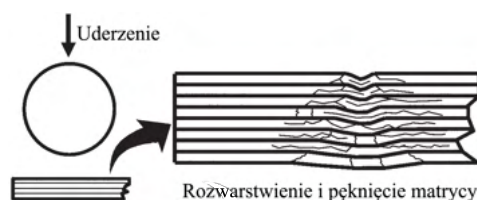


Rysunek 1.7: Wpływ składowych kompozytu na właściwości mechaniczne laminatów; po lewej – porównanie właściwości rozciągających poszczególnych składowych materiału kompozytowego oraz gotowego kompozytu; po prawej – wpływ włókien i matrycy na właściwości mechaniczne laminatu wraz ze schematami obrazującymi omawiane właściwości; na podstawie [29, str. 8][43].

1.6 Charakterystyka kompozytów

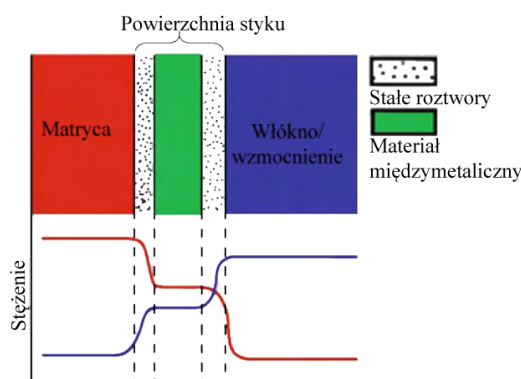
Aby projektować kompozyty (a zatem również laminaty) mające określone właściwości mechaniczne, trzeba mieć na uwadze, że każdy materiał kompozytowy powinien być homogeniczny, a niejednorodne rozmieszczenie wypełnienia prowadzi do pogorszenia właściwości mechanicznych [35]. Poprzez wybór odpowiedniej kombinacji matrycy i wzmocnienia można stworzyć materiał w pełni spełniający wymagania niezbędne do konkretnych zastosowań [31]. Kompozyty polimerowe pod względem wytrzymałości właściwej i sztywności właściwej są lepsze od powszechnie stosowanych stopów technicznych, jak np.

stal [41]. Wśród zalet materiałów kompozytowych można wskazać m.in. możliwość ustalenia odpowiedniej wytrzymałości i sztywności oraz polepszenie właściwości w stosunku do składowych: większą odporność na korozję, mniejszy ciężar materiału i większą jego żywotność [29, str. 14][36]. Z kolei wadami okazują się być wysokie koszty materiałów składowych kompozytu oraz ich wytworzenia, a także mniejsza wytrzymałość w kierunku prostopadłym do warstwy (w którym obciążenia ma neutralizować matryca), podatność do odwarstwień laminatu (spowodowanych niewłaściwym sposobem wytwarzania), uszkodzeń materiału wynikających z uderzeń [uszkodzenie może się pojawić jako niewielkie wgłębienie powierzchni, jednak może ono doprowadzić do powstania całej sieci odwarstwień i pęknięcia matrycy – jak przedstawiono na rys. 1.8 – i trudności w naprawie (w stosunku do struktur tworzonych z metali)] [29, str. 15, 17] [35].



Rysunek 1.8: Delaminacja i pęknięcie matrycy polimerowej spowodowane uderzeniem; na podstawie [29, str. 20].

Temperatura ma znaczący wpływ na właściwości kompozytów: wraz ze wzrostem temperatury pogarszają się właściwości mechaniczne kompozytów powiązane z udziałem matrycy [29, str. 15][35][39, str. 42]. Właściwości mechaniczne skorelowane ze wzmocnieniem nie są w tak dużym stopniu wrażliwe na temperatury jak dla matrycy, choć dla nich bardziej istotne okazują się niskie temperatury [29, str. 15]. Kompozyty metaliczne i ceramiczne są najczęściej wykorzystywane w zastosowaniach wymagających odporności na wysokie temperatury [40, str. 415], gdyż kompozyty polimerowe³ są szczególnie wrażliwe na wzrost temperatury ze względu na charakterystyczną dla każdego polimeru temperaturę przejścia szklistego (T_g)⁴ determinującą maksymalną temperaturę pracy danego kompozytu [29, str. 15].



Rysunek 1.9: Typowy przykład powierzchni styku w materiale kompozytowym, który wykazuje powstawanie roztworu stałego i materiału międzymetalicznego; na podstawie [36].

Powierzchnia rozdziału pomiędzy obiema fazami kompozytu decyduje o jakości połączenia matrycy z fazą rozproszoną, tłumieniu drgań oraz mechanizmach pęknięcia kompozy-

³Dodatkowym aspektem, który należy wziąć pod uwagę przy okazji ustalania maksymalnej temperatury pracy kompozytów polimerowych, jest stopień pochłaniania wilgoci przez polimery [29, str. 16].

⁴w tej temperaturze polimer przestaje być sztywnym ciałem stałym, a staje się materiałem znacznie bardziej elastycznym (półpłynnym) niezapewniającym stałych położeń elementów fazy rozproszonej [29, str. 15].

tu jako całości i pęknięć osnowy, a skład chemiczny i fazowy jest związany z właściwościami mechanicznymi i trwałością materiału [41].

Na rys. 1.9 przedstawiona została przykładowa powierzchnia styku dla materiału kompozytowego [36]. Jest to anizotropowy region przejścia wykazujący gradację właściwości, który zapewnia odpowiednio trwałe połączenie osnowy i fazy rozproszonej [39]. Wiązanie pojawiające się na styku może mieć charakter mechaniczny, chemiczny lub fizyczny [36]. Właściwości obszaru styku są niezwykle istotne dla właściwości materiału kompozytowego poddanego naprężeniom [39]. Kompozyty o słabych stykach wykazują się niewielką wytrzymałością i sztywnością, ale dużą odpornością na złamania. Ten efekt jest funkcją łatwości zrywania wiązania i wysuwania się włókien z matrycy podczas rozprzestrzeniania się pęknięcia [39]. Styk pomiędzy osnową a fazą rozproszoną jest uzależniony od wielu czynników, między innymi od wielkości i kształtu wzmocnienia, typu matrycy oraz procesu przygotowania materiału (przykład ilustrujący wpływ sposobu wytwarzania na wygląd, a w konsekwencji właściwości materiału został pokazany na rys. 1.10) [42].



Rysunek 1.10: Wyidealizowane przykłady różnych sposobów wytworzenia materiałów kompozytowych mających identyczny skład [42].

Pomimo wielu lat badań nadal nie znaleziono sposobu kompleksowej i dokładnej weryfikacji zachowania się materiału kompozytowego po jego uszkodzeniu, co wynika ze złożonej natury kompozytu zależnej m.in. od geometrii, rodzaju materiału, wzajemnych stosunków komponentów, a także od warunków, w jakich zachodzą obciążenia i ich historii [tego, jakie naprężenia (i w jaki sposób) wcześniej działały na materiał oraz jak długo trwało ich działanie] [44]. Konieczne jest zastosowanie metody prób i błędów, co niejednokrotnie jest niezwykle kosztownym przedsięwzięciem [36].

Materiały kompozytowe są podatne na wiele różnych mechanizmów uszkodzeń, wśród których można wyróżnić:

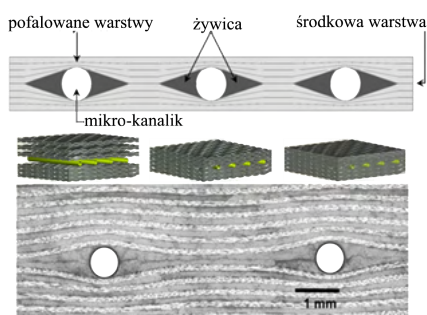
- uszkodzenia włókien – jedno z najprostszych do zidentyfikowania uszkodzeń; pod wpływem naprężeń włókna ulegają pęknięciu lub złamaniu;
- pęknięcia matrycy – uszkodzenia wewnątrzwarstwowe polegające na pęknięciach i pustych przestrzeniach pomiędzy włóknami wewnątrz pojedynczej warstwy kompozytu lub laminy;
- wypaczenia – zjawisko pojawiające się pod wpływem ściskania lub naprężeń ścinających; nie zawsze związane jest z uszkodzeniem materiału, choć duże odkształcenia, zginanie i utrata objętości strukturalnej na ogół przyczyniają się do innych typów uszkodzeń i w efekcie prowadzą finalnie do zniszczeń;
- odwarstwienia – oddalanie się warstw w wyniku dużych naprężeń sięgających przez całą grubość kompozytu, które prowadzą do znacznych uszkodzeń strukturalnych [44][39, str. 56].

O uszkodzeniu włókien mówi się wtedy, gdy uszkodzeniu ulegnie na tyle dużo włókien, że pozostałe włókna nie są w stanie neutralizować naprężeń [44]. Uszkodzenia matrycy są zazwyczaj pierwszymi uszkodzeniami materiału (choć istotny wpływ mają także wzajemne proporcje obu składowych) [39, str. 57][45, str. 63], zaczynają się najczęściej na styku matryca-włókno lub w defektach matrycy, a pojawiają się wzdłuż płaszczyzny mającej największe uszkodzenia [44].

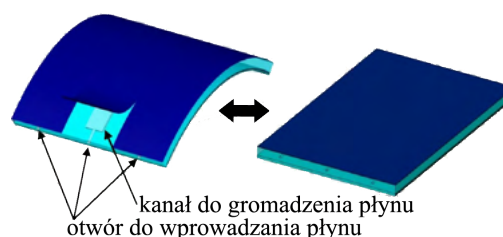
1.7 Multifunkcjonalne materiały kompozytowe

W ostatnich latach rozwinęła się nowa gałąź badań związanych z materiałami, kompozytami i strukturami mającymi pełnić szereg różnych funkcji (np. wykazujących zdolność samo-naprawiania, detekcji czy gromadzenia energii) niezwiązanych z ich pierwotnymi właściwościami mechanicznymi (np. wytrzymałością, stabilnością czy sztywnością), stąd powstały **multifunkcjonalne układy materiałowe** (z ang. *MultiFunctional Material Systems*, MFMS), wśród których wyróżnia się **materiały multifunkcjonalne** (*MultiFunctional Materials*, MFM), **kompozyty multifunkcjonalne** (*MultiFunctional Composites*, MFC) oraz **struktury multifunkcjonalne** (*MultiFunctional Structures*, MFS). W materiałach tych nie wprowadza się nowych składników do układu, lecz wykorzystuje się specyficzne właściwości składowych materiału, dzięki czemu całkowita objętość układu nie ulega zwiększeniu [46].

Projektowanie takiego typu materiałów jest zadaniem skomplikowanym ze względu na dobór odpowiednich komponentów, które zostaną wykorzystane do jego budowy oraz decyzję dotyczącą sposobu jego wytworzenia. Ważne jest zachowanie istniejących właściwości strukturalnych, a jednocześnie dodanie funkcjonalności niestructuralnych [46], jak na przykład zaprojektowanie mikro-kanalików wewnątrz laminatu (zilustrowanych na rys. 1.11) służących do przechowywania i transportowania płynów do konkretnego miejsca, wykorzystując w tym samym czasie zdolność detekcji, naprawiania i chłodzenia. Już podczas projektowania należy zwrócić uwagę na wszelkie detale, aby maksymalizować korzyści takiego rozwiązania, a minimalizować jego negatywny wpływ na strukturę nowo utworzonego laminatu; szczegółowy opis tej koncepcji oraz potencjalnych problemów⁵ jest zawarty w [48].



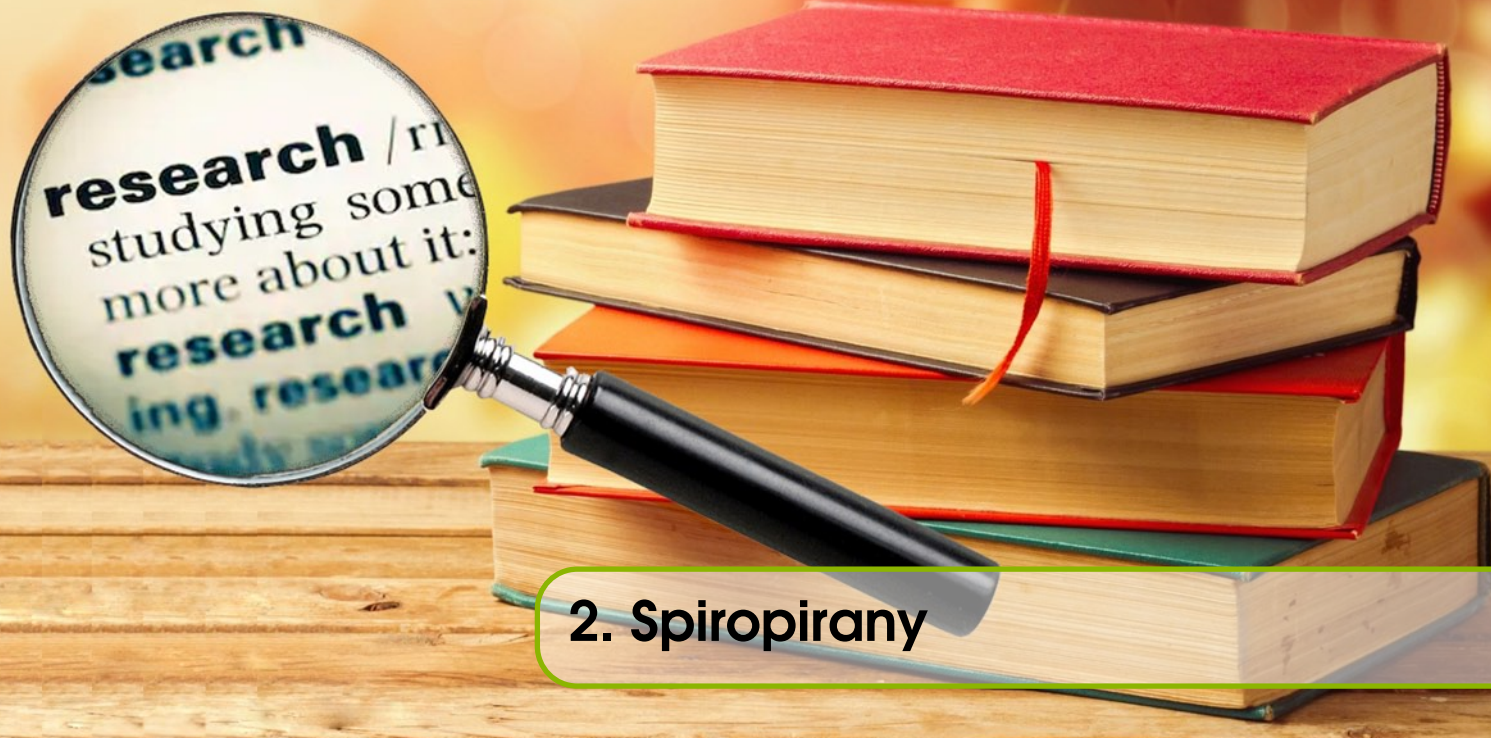
Rysunek 1.11: Przykład multifunkcjonalnego materiału kompozytowego – mikro-kanaliki wewnątrz laminatu; w środkowej części rysunku schemat tworzenia laminatu; w dolnej części rysunku obraz wytworzonego kompozytu; na przykładzie [48].



Rysunek 1.12: Kompozyt funkcjonalny mający jedną z warstw w postaci płynu wrażliwego na zmiany ciśnienia; w ten sposób można modyfikować kształt materiału od zakrzywionego do płaskiego, krzywizny pośrednie można uzyskać poprzez modulowanie ilości dostarczonego płynu; na podstawie [49].

Umiejętne wykorzystanie określonych właściwości poszczególnych składowych może zrewolucjonizować świat, pod warunkiem, że właściwości i integralność materiału zostanie szczegółowo przebadana w różnych warunkach potencjalnego działania, jak np. wahania temperatury, promieniowanie, korozja, naprężenia statyczne i dynamiczne [47]. Jako przykład może posłużyć stworzenie struktur mających jedną z warstw – w postaci płynu – wrażliwą na zmiany ciśnienia (schemat takiego materiału znajduje się na rys. 1.12). Ta warstwa jest wykorzystywana do zmiany kształtu całej struktury poprzez zadziałanie na nią odpowiednim ciśnieniem [46, 49].

⁵Trudności w projektowaniu materiałów funkcjonalnych w odniesieniu do ich właściwości strukturalnych zostały opisane również w [47] na przykładzie komórek zbudowanych z cienkich warstw litowych wzbogaconych laminatami, które tworzą kompozyty strukturalne do gromadzenia energii [46, 47].



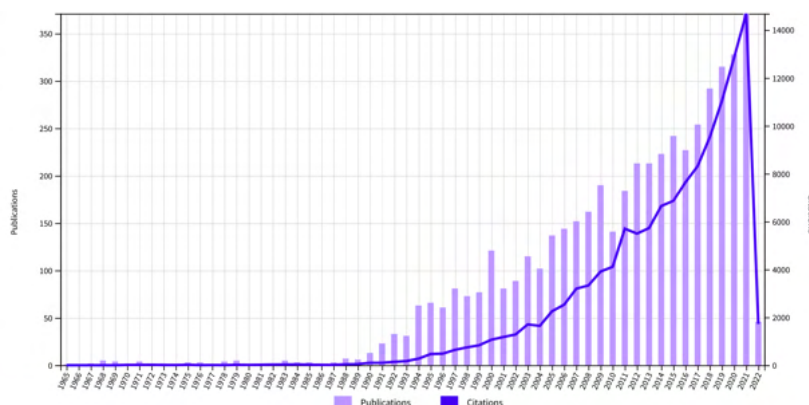
2. Spiropirany

Przypadki nie istnieją.
Wszystkie rzeczy, które się zdarzają,
mają jakiś cel

Mark Twain

2.1 Materiały fotochromowe – historia i definicje

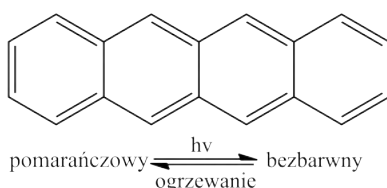
Od wielu lat istnieje niegasnące zapotrzebowanie na materiały fotochromowe. Od lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku coraz więcej badaczy zwraca swe naukowe kroki w stronę materiałów zawierających związki fotochromowe. Gwałtowny wzrost zainteresowania tym tematem rozpoczął się pod koniec lat dziewięćdziesiątych i od tamtego czasu nieustannie pnie się do góry, co widać po liczbie cytowań prac na ten temat (rok 2018 to ponad 9000 cytowań, w roku 2019 ponad 2000 cytowań więcej¹).



Rysunek 2.1: Zainteresowanie tematyką materiałów fotochromowych na przestrzeni lat¹.

¹dane uzyskano 12.02.2022 z WebOfScience dla hasła photochromic material.

Pierwsze doniesienia na temat związków fotochromowych datuje się na rok 1867, kiedy Fritzsche zaobserwował, że pomarańczowy roztwór tetracenu w świetle słonecznym staje się bezbarwny, natomiast pozostawiony w ciemności odzyskuje zabarwienie. Kolejne odkrycia XIX wieku dotyczyły różnorodnych związków chemicznych²: soli potasowych dinitroetanu zaraportowanych przez ter Meera (1876 r.) i 2,3,4-tetrachloronaftalen-1(4H)-onu przez Markwalda (1899 r.) [52, str. XXIX, 3]. Po tych kilku „incydentalnych” odkryciach nastąpił zastój [52, str. XXIX]. Zainteresowanie tematyką powróciło w latach czterdziestych XX w. i skupiło się wokół badań nad strukturami form bezbarwnych i zabarwionych oraz mechanizmami procesów wykorzystujących światło [53, str. 2]. Dopiero badania Hirschberga z 1950 r. pozwoliły na stworzenie terminu „fotochromizm” wyjaśniającego zaobserwowane wcześniej zjawiska [52, str. XXIX].



Rysunek 2.2: Pierwszy związek fotochromowy [52, str. XXIX].

2.1.1 Grupy związków fotochromowych

Związki fotochromowe³ stanowią szeroką klasę związków organicznych, do których można zaliczyć co najmniej dziesięć różnych grup związków chemicznych, takich jak: spiropirany, spirooksazyny, chromeny, fulgidy, fulgimidy, diaryloetany, spirodihydro-indolizyny, związki azo, policykliczne związki aromatyczne (np. antraceny), anile, policykliczne chinony, perymidynospirocykloheksadienony, wiologeny (sole bipiryminy) czy triarylometany (wszystkie te grupy zostały przedstawione na rys. 2.3) [52, str. XXXIX-XLI][54].

W zależności od rodzaju procesu chemicznego zaangażowanego w fotochromizm, związki fotochromowe można podzielić na kilka klas, w których może następować:

1. reakcja pericykliczna⁴ (włącznie z elektrocyklizacją) lub cykloaddycja w związkach aromatycznych – spiropirany, spirooksazyny, fulgidy, diaryloetany;
2. izomeryzacja E/Z – azobenzeny, stylbeny itp.
3. wewnątrzcząsteczkowe przemieszczenie atomu wodoru/grupy funkcyjnej – anile, policykliczne chinony;
4. foto-indukowane rozrywanie wiązań – triarylometany, perchlorotoluen;
5. transfer elektronów (reakcja redoks) – wiologeny [56].

Najbardziej powszechne są reakcje jednocząsteczkowe, choć zdarzają się również reakcje bicząsteczkowe, których przykładem mogą być reakcje fotocykloaddycji [52, str. XXX] lub procesy transferu elektronów [52, str. 6][57].

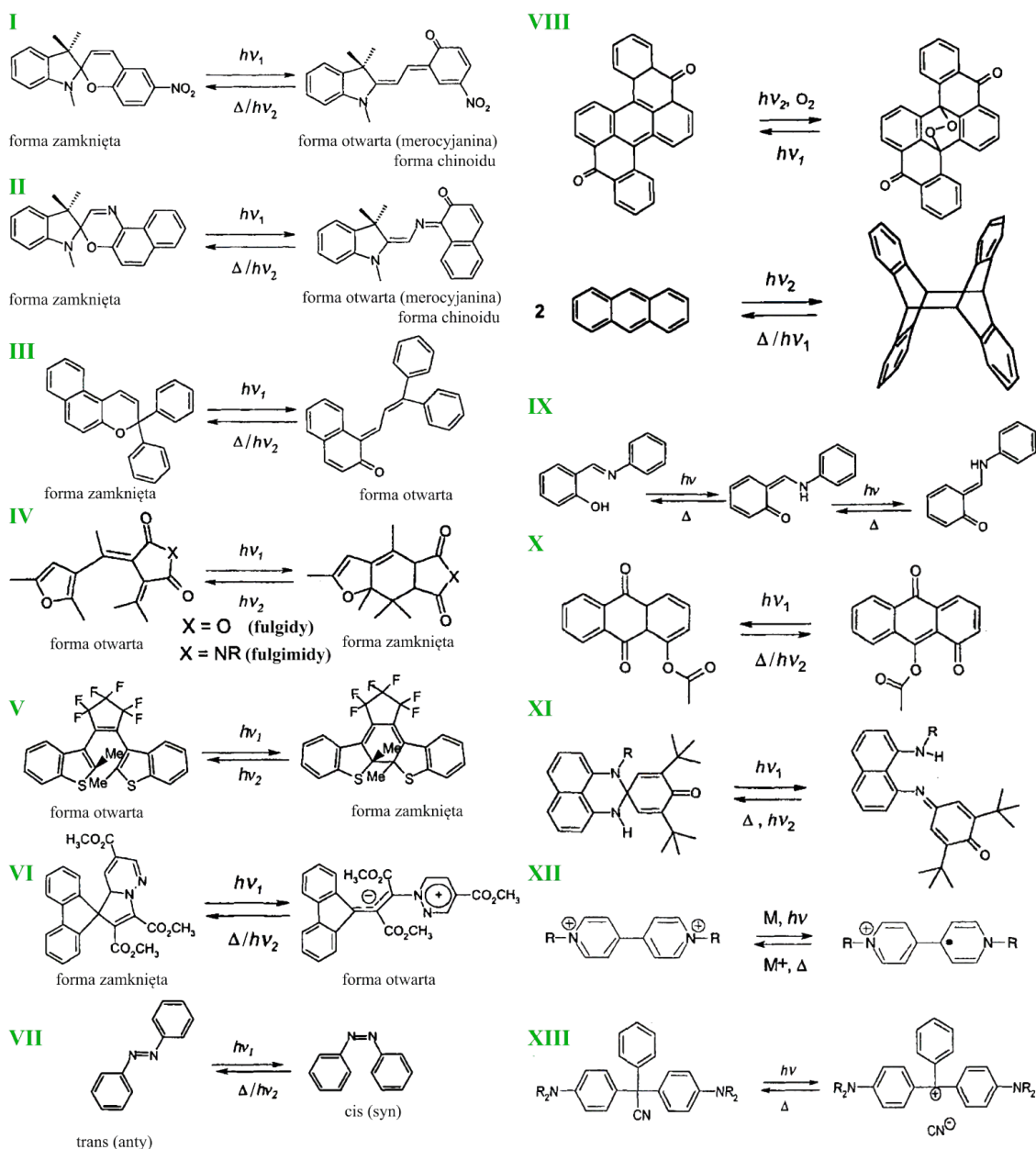
Spirooksazyny są podobne do spiropiranów i cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na ich odporność na fotodegradację i zużywalność. Chromeny (benzo i naftopirany) stanowią również termoodwracalne związki fotochromowe stosowane w różnych

²Dość ciekawe z punktu widzenia przeciętnego człowieka było spostrzeżenie Phipsona z 1881 r., który zauważył, że o ile w ciągu dnia pewien słupek ogrodzeniowy był czarny, w nocy stawał się biały (wyjaśnienie tego zjawiska nie było trywialne, wielu badaczy głowiło się nad tą zagadką [50]; dopiero później odkryto, że powodem tego osobliwego zachowania był cynk w postaci litoponu używany jako pigment do pomalowania owego płotu [51]).

³często jako synonimów używa się wyrażen błędnych: „*photochromics*” (nie istnieje polski odpowiednik; jest to wyrażenie kolokwialne) lub też „fotochrom” („*photochromes*”) (odbitki w fotografii kolorowej), „fotochromia” („*photochromy*”) (technika fotografii barwnej) [52, str. XXXII]

⁴reakcja pericykliczna – reakcja uzgodniona (wszystkie wiązania są zrywane i tworzone w pojedynczym kroku), która przebiega poprzez cykliczny stan przejściowy [55]

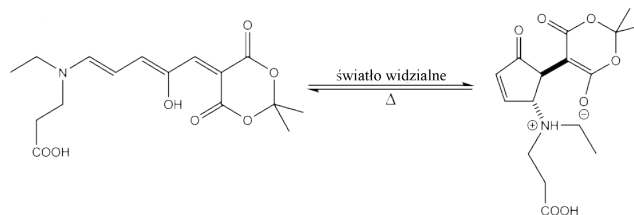
materiałach zapewniających transmisję optyczną. Fulgidy nie ulegają termicznej przemianie, a ich fotochromizm jest realizowany wyłącznie poprzez przemiany fotochemiczne, dlatego też mają duży potencjał w nośnikach optycznych. Policykliczne chinony na ogół są wykorzystywane w nagrywaniu i powielaniu obrazów oraz pamięciach optycznych [53, str. 4-7, 9-10].



Rysunek 2.3: Przegląd grup związków fotochromowych (w każdym z przedstawionych przypadków $h\nu_2 < h\nu_1$): I spiropirany, II spirooksazyny, III chromeny, IV fulgidy i fulgimidy, V diaryloeteny i powiązane z nimi związki, VI spirodihydroindolizyny, VII związki azo, VIII policykliczne związki aromatyczne, IX anile i powiązane związki (transfer protonu), X policykliczne chinony (periaryloksychinony), XI perimidynaspirocycloheksadienony, XII wiologeny, XIII triarylometany [52, str. XXXVIII-XLI].

W 2017 roku odkryto nową grupę związków fotochromowych, nazwano ją DASA (z ang. *Donor-Acceptor Stenhouse Adducts*), co oznacza donorowo-akceptorowe związki addycyjne Stenhouse'a, w których fotoizomeryzacja jest indukowana światłem widzialnym, powodując przejście z formy o sprzężonych elektronach π (forma barwna) do zwartej formy

jonu obojcnego (bezbarwnej). Reakcja odwrotna jest wywoływana termicznie [54].



Rysunek 2.4: Fotoizomeryzacja przykładowej cząsteczki DASA [54].

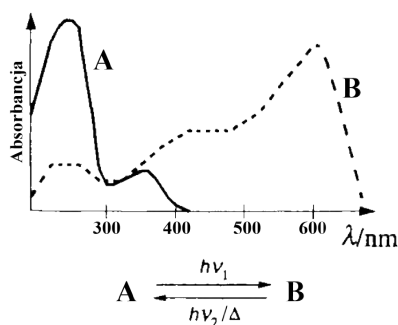
Każda z grup związków fotochromowych jest opisywana przez pewne unikalne właściwości zależne od procesu fotoizomeryzacji (warunków przełączania się pomiędzy formami, tzn. długości fali promieniowania i jego intensywności, ale także temperatury i otoczenia tzn. oddziaływania z rozpuszczalnikami, powierzchniami lub sąsiadującymi cząsteczkami w ciele stałym) i rozmiaru zmian we właściwościach indukowanych światłem [58]. Ich podstawowe właściwości zostały zgromadzone w tabeli 2.1.

Tabela 2.1: Podstawowe właściwości szeroko stosowanych związków fotochromowych [56].

nazwa	proces izomeryzacji	izomery	właściwości izomeryzacji
azobenzen	$\pi - \pi^*$ (E-Z) $n - \pi^*$ (Z-E)	E (niemal planarny) Z (konformacja zginająca) E jest bardziej stabilny niż Z	duża zmiana konformacyjna średnia zmiana momentu dipolowego niskie tempo fotowysyblenia
stylben	$\pi - \pi^*$ (E-Z, π^* jest metastabilne) $\pi - \pi^*$ (Z-E)	E/Z E jest bardziej stabilny niż Z	tendencja do nieodwracalnej cyklizacji/utleniania dla formy Z
diaryloeten	cyklizacja indukowana fotochemicznie lub elektrochemicznie	otwarty/zamknięty bistabilne	zmiany w konduktancji, fluorescencji itd; szybka fotoizomeryzacja bardzo duża odporność na zmęczenie
spiropiran	elektrolityczne rozerwanie wiązania $C_{spiro} - O$	spiropiran/merocyjanina spiropiran jest bardziej stabilny niż merocyjanina	przejście od bezbarwnego do zabarwionego duża zmiana momentu dipolowego szybka termiczna reakcja powrotna

2.2 Fotochromizm

Termin „fotochromizm”, którego nazwa pochodzi od greckich słów *phos* oraz *chroma* oznaczających „światło” i „kolor”, został zaproponowany w latach pięćdziesiątych XX wieku przez Hirschberga i definiowany jest jako tworzenie się barwy pod wpływem światła [52, str. 3][57, 7]. Dotyczy on substancji w stanie amorficznym, krystalicznym, jak i cząsteczek w roztworach [57].



Rysunek 2.5: Istota zjawiska fotochromizmu [52, str. XXX].

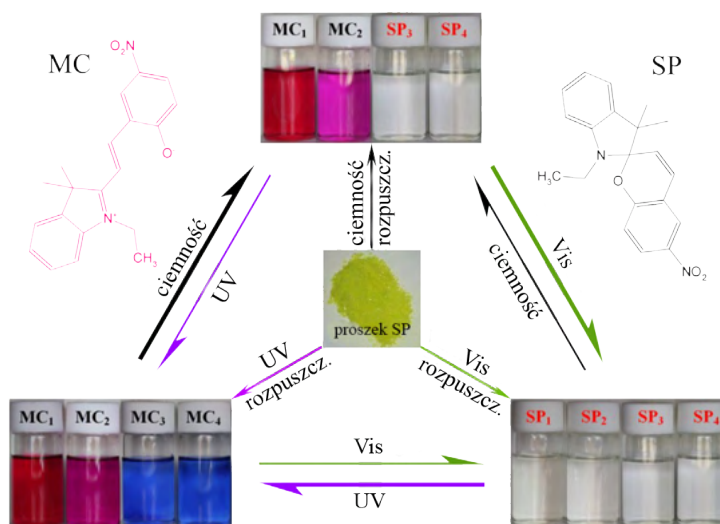
Stabilna termodynamicznie forma A jest przekształcana za pomocą fal elektromagnetycznych w formę B różniącą się od formy A widmem absorpcyjnym [52, str. XXX][53, str. 2][59, 60]. Transformacja pomiędzy obiema formami powoduje znaczące zmiany jednej lub wielu właściwości fizyczno-chemicznych [60, 54].

Głównym kryterium warunkującym istnienie zjawiska fotochromizmu jest odwracalność przejścia [53, str. 2][57, 7]. Nowo powstała forma zabarwiona musi być w stanie wrócić do formy pierwotnej. Proces zaniku barwy może zajść na sposób termiczny (czasem mówi się o **fotochromizmie typu T** [52, str. 5, 30] lub termicznie niestabilnym [61]) i/lub fotochemiczny (nazywany także **fotochromizmem typu P** lub termicznie stabilnym [61]) [59, 62]. W przypadku odbarwienia indukowanego światłem istnieje dodatkowy warunek – długość fali światła powodującego zabarwienie musi być inna niż długość fali używana do wymuszania powrotu do formy początkowej. Najczęściej do zabarwienia używa się światła ultrafioletowego, a do odbarwienia światła widzialnego [57].

Wydajność kwantowa reakcji fotochromowej zależy jedynie od długości fali światła wzbudzającego, nie zależy zaś od temperatury (reakcja zachodzi nawet w temperaturze 4 K w matrycy polimerowej) [63].

2.2.1 Dodatni i ujemny fotochromizm

Na ogół przejście z substancji bezbarwnej do zabarwionej ($\lambda_{max,kolor} > \lambda_{max,bezbar}$) nazywane jest **dodatnim (pozytywnym, z ang. positive) fotochromizmem**, a przejście z barwnego związku w bezbarwny **ujemnym (negatywnym, z ang. negative) fotochromizmem** [7]. Jednak jest to nieco uproszczony opis. Bardziej formalnie definiuje się dodatni fotochromizm jako spowodowane przez promieniowanie elektromagnetyczne przejście pomiędzy dwoma różnymi stanami, spośród których bardziej stabilny termodynamicznie jest stan barwny lub stan o większym λ_{max} , w wyniku czego następuje stopniowe pojawienie się barwy (wzrostu absorpcji w obszarze części częstości z zakresu widzialnego) [7].



Rysunek 2.6: Zachowanie fotochromowe spiropiranu w różnych rozpuszczalnikach. Testowane rozpuszczalniki o malejącej polarności: metanol (1), etanol (2), n-heksan (3) oraz eter naftowy (4) [7].

Na rys. 2.6 zobrazowano zachowanie się spiropiranu w różnych rozpuszczalnikach. Jego roztwory wykazują dodatni fotochromizm ($SP \rightarrow MC$) w rozpuszczalnikach niepolarnych (fiolki oznaczone indeksami 3 i 4): są bezbarwne w ciemności, a po naświetlaniu światłem ultrafioletowym ulegają zabarwieniu. Natomiast w rozpuszczalnikach polarnych (fiolki oznaczone indeksami 1 i 2) wykazują ujemny fotochromizm ($MC \rightarrow SP$). Takie

zachowanie oznacza, że to rozpuszczalnik determinuje formę, w jakiej występuje dany spiropiran (przecząc wcześniejszym podejrzeniom, że istnieje charakterystyczny rodzaj fotochromizmu dla danej struktury spiropiranu), a także że każdy roztwór spiropiranu jest mieszaniną obu form różniących się wzajemnymi proporcjami – np. zawartość MC w roztworze bezbarwnym jest bliska zeru – a stężenie równowagowe poszczególnych form decyduje o tym, czy pojawia się dodatni czy ujemny fotochromizm [7].

Niektóre spiropirany, zwłaszcza posiadające wolne grupy hydroksylowe, karboksylowe lub aminowe, wykazują preferencję do ujemnego fotochromizmu. Często efekt ten silnie zależy od temperatury [52, str. 323][7].

2.2.2 Zastosowanie zjawiska fotochromizmu

Fakt, że niektóre substancje chemiczne mogą ulegać odwracalnym reakcjom fotochemicznym, sprawia, że są one w kręgu zainteresowań badaczy tak ze względu na badania podstawowe jak i dużą skalę zastosowań [52, str. VII, XXVIII], gdyż poza istotną zmianą w widmie absorpcyjnym ich form, pojawiają się także inne zmiany właściwości, odróżniające od siebie poszczególne izomery [64]. Przykłady zmian, jakie zachodzą podczas fotoizomeryzacji, zostały przedstawione w tabeli 2.2.

Tabela 2.2: Odwracalne zmiany właściwości związków i materiałów fotochromowych [52, str. 8][65, 66]

Właściwości	Odwracalna zmiana	
	struktury molekularnej	struktury supramolekularnej
optyczne	widmo absorpcyjne widmo emisyjne współczynnik załamania stała dielektryczna	widmo absorpcyjne widmo emisyjne współczynnik załamania stała dielektryczna rozpraszanie światła dwójłomność zdolność odbijania światła moc skręcalności optycznej
chemiczne	tworzenie chelatów dysocjacja jonowa entalpia	tworzenie chelatów dysocjacja jonowa entalpia kataliza aktywność enzymów przepuszczalność membranowa
elektryczne		przewodność fotoprzewodność pojemność potencjał membrany
ciała stałego	przejście fazowe rozpuszczalność	przejście fazowe rozpuszczalność lepkość zwilżalność gęstość elastyczność

Generalnie można wyróżnić dwa typy potencjalnych aplikacji dla związków fotochromowych:

- zastosowania bezpośrednio zależne od zmiany barwy związane ze zmianą widma absorpcyjnego przy przejściu z jednej formy w drugą, jak np. gromadzenie informacji, filtry optyczne, wizualizacja przepływu płynów [53, str. 3].

- zastosowania zależne od zmian właściwości fizycznych lub chemicznych pojawiających się wraz ze zmianą zabarwienia podczas reakcji fotochromowej; przykłady mogą stanowić układy odwracalnej holografii, przełączniki optyczne czy też urządzenia nieliniowo optyczne [53, str. 3-4].

Czynnikiem ograniczającym ich wykorzystanie jest przede wszystkim wydajność fotochromizmu. Dlatego też przeprowadzono badania porównujące wydajności kwantowe dla przełączników molekularnych zbudowanych z przedstawicieli różnych związków fotochromowych, co zostało przytoczone w tabeli 2.3 [67].

Tabela 2.3: Porównanie wydajności kwantowych przykładowych przełączników fotochromowych; przejścia trans/cis dotyczą azobenzenu, dla pozostałych związków chemicznych fotoizomeryzacja opiera się na otwieraniu/zamykaniu pierścienia [67].

pochodna	Wydajność kwantowa, %	
	otwierania pierścienia (cis → trans)	zamykania pierścienia (trans → cis)
ditietyletenu	< 2	50
ditietyletenu jako polimeru	0.15	86
indolylofulgimidu	14	28
furfurylofulgimidu	12	20
azobenzenu	50	25
spiropiranu	9	40

Na ogół wysoka wydajność kwantowa może być uzyskana albo dla procesu otwierania pierścienia, albo jego zamykania. Zazwyczaj większą wydajność uzyskuje się dla procesu zamykania pierścienia. Możliwe jest jednak sprawienie, że odpowiedni związek osiągnie porównywalne wydajności kwantowe w obu kierunkach [67, 1]. Jako przykład może posłużyć sposób podstawienia spiropiranu. Wykazano bowiem, że nitrospiropiran dwupodstawiony ma większą tendencję do otwierania pierścienia niż jedno-podstawiony, który z kolei jest łatwiej otwieralny niż niepodstawiony spiropiran [1]. Zachowanie takie tłumaczone jest tym, że fotochromizm spiropiranów niepodstawionych jest indukowany szybko (28 ps), ale nie jest efektywny; efektywność jest znacząco zwiększona po dodaniu grupy nitrowej na pozycję 6 w piranie, jednakże wówczas zwiększa się czas potrzebny na zajście procesu (do nanosekund) ze względu na trypletową ścieżkę reakcji [67].

Niezwykle ważny aspekt stanowi rodzaj ośrodka, w jakim znajduje się związek fotochromowy, gdyż wpływa on istotnie na kinetykę reakcji powrotnej, barwę związku utworzonego podczas fotoizomeryzacji oraz inne właściwości procesu fotochromowego [53, str. 3].

Fotochromizm jest na tyle złożonym zjawiskiem z dużym potencjałem aplikacyjnym, że gromadzi naukowców z różnych dziedzin chemii, fizyki i inżynierii. Łączy w sobie chemię molekularną, supramolekularną oraz chemię ciała stałego na równi z chemią organiczną, nieorganiczną i fizyczną. Dlatego też wymaga podejścia multidyscyplinarnego i szerokiego spojrzenia na wyniki badań [52, str. VII]. Spośród wielu grup związków fotochromowych, najwięcej uwagi poświęca się tym, w których proces przełączania jest związany z odwracalną elektrocyklizacją układu π elektronów lub izomeryzacją E/Z [68].

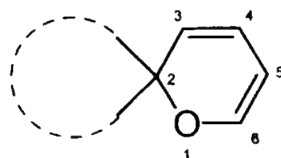
Mnogość grup związków fotochromowych wyklucza opis ich wszystkich, konieczna jest koncentracja na jednej z grup. W tej pracy zostaną przedstawione badania jednej z kategorii związków fotochromowych – spiropiranów należących do związków fotochromowych bazujących na elektrocyklizacji [68].

2.3 Spiropirany jako związki fotochromowe

Spiropirany były i najprawdopodobniej nadal są najintensywniej badanymi cząsteczkami fotochromowymi [64, 60]. Ta grupa związków staje się coraz liczniejsza dzięki podstawieniom w podstawowym szkielecie spiropiranu dodatkowych pierścieni heterocyklicznych [52, str. 10][53, str. 4]. Obecność różnorodnych typów podstawników i ich liczba odgrywają istotną rolę w rozwoju możliwości aplikacyjnych tych związków chemicznych.

2.3.1 Podstawowe informacje o spiropiranach

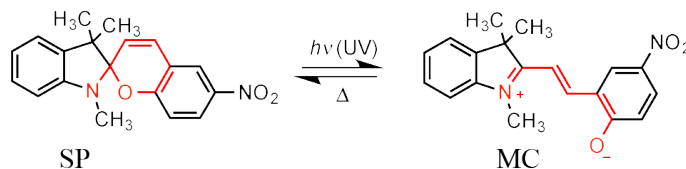
Warto w kilku słowach wyjaśnić, jakie związki nazywa się spiropiranami i czym jest dla nich wspomniany podstawowy szkielet. Nazwa *spiropiran* zawiera dwa człony opisujące w sposób wystarczający tę grupę związków chemicznych: *spiro* oraz *piran*. Na rysunku 2.7 pokazane są oba niezbędne składniki na przykładzie 2*H*-piranu, który stanowi bazy element każdego spiropiranu [53, str. 11] umożliwiającą zachodzenie fotochromizmu [69].



Rysunek 2.7: Podstawowy szkielet spiropiranu: 2*H*-piran; w pozycji 2 atom spiro [53, str. 11].

Spiropirany (oznaczane jako SP) są zatem związkami chemicznymi mającymi (podstawiony) pierścień 2*H*-piranu oraz drugi układ pierścieniowy (najczęściej heterocykliczny) połączone ze sobą w sposób ortogonalny (zapewniony przez tetraedyczny atom węgla o hybrydyzacji sp^3 [52, str. 315][69, 64, 68]) wspólnym atomem C2 piranu na sposób spiro, tzn. atom węgla jest wspólny dla obu pierścieni [53, str. 11][63], zapobiegając sprzężeniu dwóch układów π -elektronowych [69]. Atom spiro nie jest jednak w stanie całkowicie odseparować elektronowo od siebie obu części cząsteczki, które w pewnym stopniu mogą ze sobą oddziaływać [52, str. 330], co widać po widmie absorpcyjnym stanowiącym sumę widm poszczególnych składowych [63].

Po zadziałaniu pewnego czynnika zewnętrznego (jak światło UV czy podwyższenie temperatury) dochodzi do zerwania wiązania $C_{\text{spiro}}-O$, zmiany hybrydyzacji atomu węgla z sp^3 na sp^2 i rotacji wokół wiązania C-C, generując powstanie nowej – planarnej – formy nazywanej merocyjaniną (oznaczaną jako MC) [63, 69, 70, 71] lub fotomerocyjaniną [52, str. 316]. Forma otwarta jest silnie sprzężona i istnieje w niej oddziaływanie elektronowe pomiędzy obiema częściami cząsteczki [52, str. 337].



Rysunek 2.8: Fotochromizm spiropiranów na przykładzie spiropiranu z podstawnikiem nitrowym w pozycji 6 (oznaczany w literaturze jako 6- NO_2 -BIPS) [59].

Rysunek 2.8 pokazuje równowagę fotochemiczną spiropiranów w sposób bardzo uproszczony. Rzeczywisty mechanizm jest znacznie bardziej skomplikowany [52, str. 317] i nie został jeszcze w pełni opisany [72].

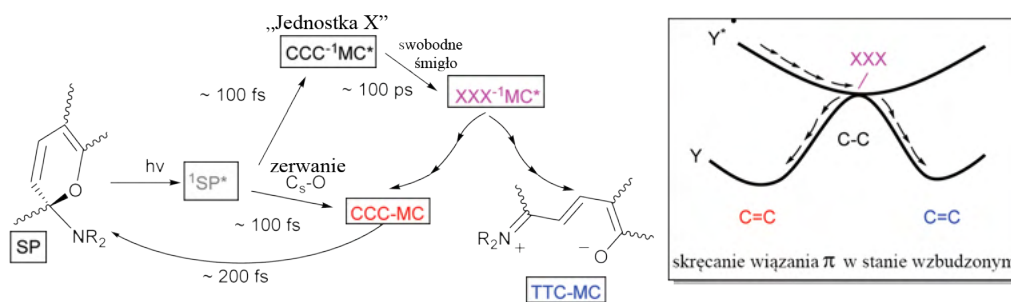
Fotochromizm spiropiranów zależy od wielu czynników. Wśród nich można wymienić:

strukturę danego związku (rodzaj heteroatomu i pozycje podstawników w cząsteczce), ośrodek (rozpuszczalnik, lepkość), temperaturę, energię fotolizy i zakres absorpcji formy otwartej [52, str. 316].

2.3.2 Mechanizm fotoizomeryzacji spiropiranów

Aktualnie (2019 r.) uważa się, że początkowym etapem fotoizomeryzacji jest dysocjacja wiązania $C_{spiro}-O$ w elektronowym stanie wzbudzonym. Następnie dochodzi albo do rekombinacji w celu utworzenia formy zamkniętego pierścienia, albo efektu „swobodnego śmigła” (z ang. „free rotor” effect) wzdłuż powierzchni $\pi-\pi^*$ (oznaczającego w praktyce ruch skręcający) powodującego uwolnienie naprężeń, prowadząc ostatecznie do powstania geometrii wspierającej dezaktywację bezpromienistą w celu utworzenia formy otwartej [1].

Rozróżnia się dwa mechanizmy w zależności od tego, czy dany spiropiran jest podstawiony czy też nie posiada żadnych podstawników. Niepodstawione spiropirany posiadają wyłącznie powierzchnię energii o charakterze singletowym, natomiast obecność pewnych podstawników umożliwia ścieżkę trypletową, która zwiększa wydajność otwierania pierścienia [1].



Rysunek 2.9: Ścieżka fotoizomeryzacji niepodstawionego spiropiranu (mającego singletowy stan wzbudzony) do otwartej formy merocyjaniny. Po wzbudzeniu do $^1SP^*$ pericykliczna rekombinacja z równoczesnym otwieraniem pierścienia (dolna ścieżka z $^1SP^*$ oznaczona jako zerwanie wiązania $C_{spiro}-O$) prowadzi do powstania stanu podstawowego merocyjaniny w postaci izomeru CCC (CCC-MC), który przechodzi natychmiast w formę zamkniętego pierścienia SP, podczas gdy prostopadle zorientowana forma $^1MC^*$ również mająca izomer CCC („jednostka X” na górnej ścieżce) ulega obrotowi poprzez efekt „swobodnego śmigła” podczas przemieszczania się po powierzchni energii potencjalnej. Forma ta (XXX- $^1MC^*$) ulega bezpromienistemu przejściu do stanu podstawowego izomeru cis (CCC) lub trans (TTC) poprzez krzyżowanie koniczne, co zostało dodatkowo zwizualizowane w ramce [1].

Ścieżka singletowa (zobrazowana na rys. 2.9) wymaga wzbudzenia (niepodstawionego) spiropiranu SP do $^1SP^*$, powodując utratę charakteru wiązania podwójnego poprzez przejście $\pi - \pi^{*5}$ oraz wzrost energii w wyniku samorzutnej zmiany hybrydyzacji. Ze względu na to, że ruch elektronów jest nawet 10 000 razy szybszy niż ruch jądra, zerwanie wiązania w stanie wzbudzonym zdąży obniżyć energię cząsteczki zanim dojdzie do rotacji. W efekcie nastąpi albo bezpromieniste przenikanie międzyukładowe do metastabilnej tzw. „jednostki X” o strukturze cis-cisoidowego izomeru (CCC), albo ponowne osiągnięcie stanu podstawowego. Stan podstawowy może powstać poprzez pericykliczną rekombinację (tzn. tworzenie na nowo wiązania $C_{spiro}-O$) lub też poprzez dalsze przemieszczanie się po powierzchni stanu wzbudzonego i uleganie rotacji wokół układu $\pi - \pi^*$. Jeśli ruch jądrowy postępujący po wzbudzeniu do stanu Francka-Condona⁶ prowadzi do krzyżowania

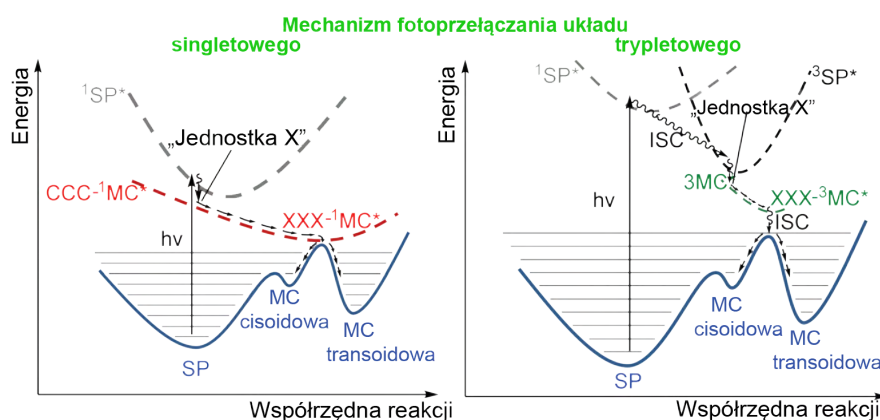
⁵przejście $\pi - \pi^*$ – przejście elektronowe opisywane w przybliżeniu jako przeniesienie elektronu z wiążącego orbitalu π na niewiążący orbital π^* [52, str.1013].

⁶punkt znajdujący się na PES stanu wzbudzonego powstały jako przecięcie pionowej linii wychodzącej z minimum na PES stanu podstawowego jest nazywany punktem Francka-Condona, a odpowiadający mu stan jest **stanem Francka-Condona** mający geometrię Francka-Condona, to znaczy geometrię równowagową dotychczasowego stanu podstawowego (rysunek obrazujący ten stan znajduje się w pracy [73] – figure 4) [73]

konicznego (z ang. *conical intersection*, *CI*), wówczas może zajść relaksacja bezpromienista do stanu podstawowego. W przeciwnym razie relaksacja do stanu podstawowego powoduje powstanie merocyjaniny zarówno jako termicznie niestabilnej formy cisoidowej (CCC), jak i stabilnej termicznie formy transoidowej (TTC) [1].

Podstawienie (np. grupą nitrową) w pierścieniu piranu w pozycjach 6 lub 8 pozwala na powstanie dostępu do stanów trypletowych poprzez przejścia $n - \pi^*$ [1].

Wzbudzone stany singletowe i trypletowe odpowiadające za fotochemiczne otwieranie spiropiranu są typu $\pi\pi^*$ o charakterze wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku w kierunku grupy nitrowej. Udział stanów singletowych i trypletowych zależy w głównej mierze od natury jednostki heterocyklicznej oraz od pozycji i rodzaju podstawników w części chromenowej. W przypadku związków indolinowych reakcja fotochromowa zachodzi niemal całkowicie poprzez stan trypletowy, a dla związków benzoditiolowych przez stan singletowy [52, str. 406].

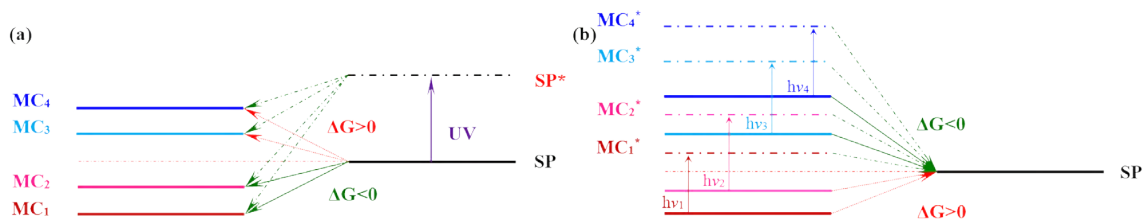


Rysunek 2.10: Zestawienie ścieżek reakcji izomeryzacji dla singletu i trypletu; przemieszczanie się wzdłuż PES najprawdopodobniej przebiega poprzez krzyżowanie koniczne: punkt na hiperpowierzchni, który nie odpowiada lokalnym minimum i maksimum na żadnej z powierzchni; ISC oznacza przenikanie międzyukładowe (z ang. *intersystem crossing*) [1].

2.3.3 Równowaga termodynamiczna procesu fotoizomeryzacji

Równowaga pomiędzy obiema formami jest kontrolowana przez różnicę swobodnych entalpii Gibbsa pomiędzy stanem podstawowym i końcowym procesu izomeryzacji. Stan energetyczny cząsteczki otoczonej przez cząsteczki rozpuszczalnika jest określany za pomocą dwóch podstawowych czynników: oddziaływań substancja rozpuszczona-rozpuszczalnik oraz oddziaływań cząsteczka rozpuszczona-cząsteczka rozpuszczona [7]. Wpływ na równowagę termodynamiczną ma między innymi rodzaj użytego rozpuszczalnika (wówczas mówi się o solwatochromizmie), temperatura (termochromizm), pH (acidochromizm, kwasochromizm) [7]. Ze względu na rozkład ładunku w merocyjaninie, jest ona bardzo podatna na oddziaływanie rozpuszczalników, szczególnie wpływ mają polarne rozpuszczalniki, które znacząco obniżają energię tej formy. Im silniejsze oddziaływanie, tym niższa energia MC. W rezultacie w roztworze cząsteczka MC może znajdować się na dyskretnych poziomach energii (MC4 do MC1 na rys. 2.11) [7].

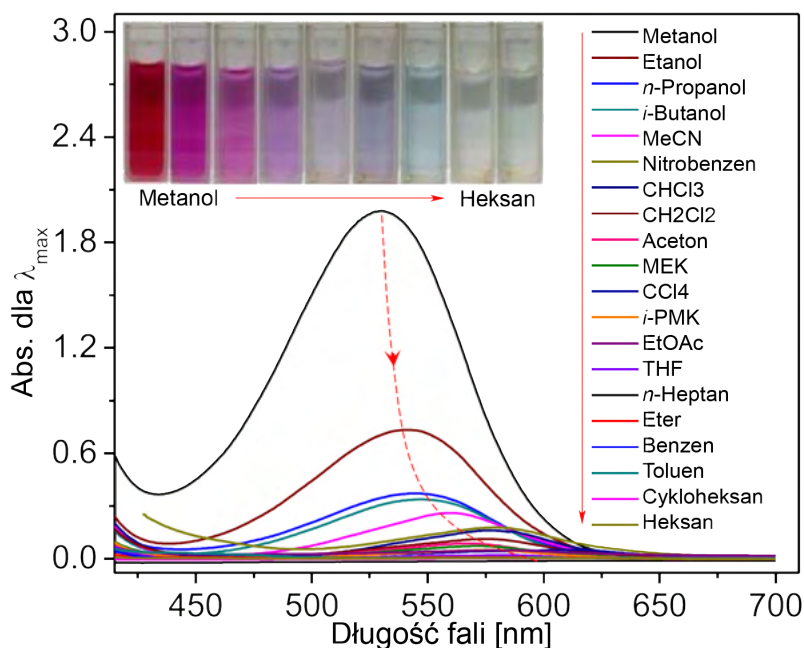
Forma SP zajmuje pozycję pośrednią w stosunku do poziomów energetycznych MC. W rozpuszczalnikach polarnych (zaznaczonych na rys. 2.11 jako 1 i 2) proces od SP do MC jest samorzutny ($\Delta G < 0$, zielone strzałki w części (a) rysunku). Dla rozpuszczalników niepolarnych (oznaczonych indeksami 3 i 4) proces przejścia ze SP do MC jest zabroniony ($\Delta G > 0$, czerwone strzałki). W efekcie roztwory z niepolarnymi rozpuszczalnikami są bezbarwne (SP₃, SP₄), a z polarnymi rozpuszczalnikami barwne (MC₁ i MC₂) [7].



Rysunek 2.11: Równowaga termodynamiczna spiropiranu w różnych rozpuszczalnikach: a) proces powstawania barwy, b) proces zaniku barwy; SP* oraz MC* są stanami wzbudzonymi powstałymi w wyniku naświetlania stosowną długością fali stanów podstawowych odpowiednio SP i MC; indeksy oznaczają odpowiednio: 1 – metanol, 2 – etanol, 3 – n-heksan, 4 – eter naftowy [7].

Po naświetlaniu UV, cząsteczka ulega wzbudzeniu do stanu SP*, którego poziom energetyczny znajduje się wyżej niż wszystkie stany energetyczne MC. Wobec tego wszystkie roztwory spiropiranu mogą się przekształcić w stany zabarwione. Równowaga pomiędzy SP* a MC jest bardziej korzystna niż pomiędzy SP i MC, a zatem równowaga termodynamiczna przesuwa się w stronę MC, co skutkuje mocniejszym zabarwieniem (wzrostem intensywności absorpcji) [7, 59].

Gdy naświetlanie światłem ultrafioletowym ustanie, SP* nie może dłużej istnieć. Merocyjanina nie jest trwała w rozpuszczalnikach niepolarnych, wobec czego przekształci się w bezbarwną formę SP. Roztwory polarne również powrócą do stanu równowagi w odniesieniu do SP, jednakże pozostaną zabarwione, choć zmniejszy się intensywność ich barwy [7, 59].

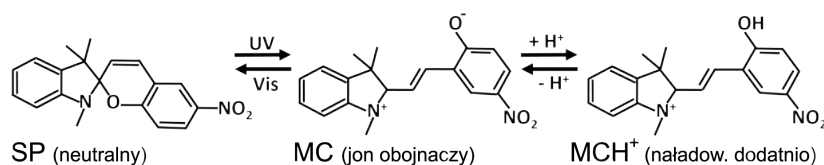


Rysunek 2.12: Absorpcja spiropiranu przechowywanego w ciemności w zależności od użytego rozpuszczalnika [7].

Pod wpływem silnego promieniowania z zakresu światła widzialnego (część (b) rys. 2.11) następuje wzbudzenie form MC do stanów MC* (różnica energii pomiędzy MC i MC* rośnie wraz ze wzrostem polarności, co widać na przykładzie rys. 2.12) i spontaniczne przejście do SP, sprawiając, że wszystkie roztwory stają się bezbarwne niezależnie od polarności rozpuszczalnika. Po ustaniu promieniowania VIS, stany MC* zanikają i w efekcie roztwory wracają do stanu pierwotnego [7].

2.3.4 Forma zamknięta a otwarta

Chociaż obie struktury zaliczane są do jednej grupy – spiropiranów, w rzeczywistości więcej je dzieli niż łączy. Podstawową różnicę stanowi rozbieżność strukturalna [5]. Forma z zamkniętym pierścieniem piranu (SP) jest rozbudowana przestrzennie dzięki obecności atomu spiro o hybrydyzacji sp^3 [69], natomiast forma merocyjaniny (MC) jest planarna [70]. SP absorbuje wyłącznie w ultrafiolecie, a zatem jest bezbarwny, natomiast MC ma dwa maksima absorpcji – poniżej 300 nm oraz w zakresie 500-700 nm, co sprawia, że jest barwną formą [69, 64, 59]. Badania wykazały, że SP jest formą stabilną, MC bardzo szybko ulega rozkładowi (w ciągu pikosekund) [64, 69, 70, 74, 59], ponadto (co zostało już wspomniane) SP jest stabilizowany w rozpuszczalnikach niepolarnych (MC jest wysoce niestabilna, jej czas półtrwania jest rzędu sekund [75]), a MC w rozpuszczalnikach polarnych, co tłumaczone jest tworzeniem się wiązań wodorowych stabilizujących tę formę [74, 7]. W przeciwieństwie do zamkniętej formy, fotoizomer posiada duży moment dipolowy [69, 5]. Jednak o jego wielkości w większym stopniu decyduje rozpuszczalnik a nie konformacja spiropiranu [64]. Co więcej, MC jest bardziej zasadowa niż SP i jest bardziej podatna na wpływ innych związków chemicznych, zwłaszcza innych jonów obojnych i jonów metali, a jej protonacja prowadzi do MCH^+ mającej charakterystyczne pasmo ok. 420 nm [5].



Rysunek 2.13: Trzy formy spiropiranu: neutralny spiropiran (SP), zwitterjonowa merocyjanina (MC) oraz dodatnio naładowana uprotonowana merocyjanina (MCH^+); przejście pomiędzy MC a MCH^+ jest kontrolowane pH roztworu w przeciwieństwie do przejścia SP-MC aktywowanego światłem [76].

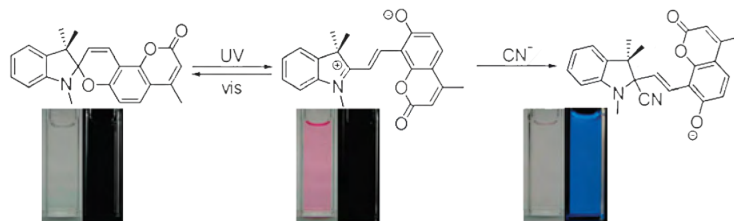
2.3.5 Zastosowania spiropiranów

Właśnie różnice w właściwościach stanowią o unikalności spiropiranów na tle innych grup fotochromów. Spiropirany stanowią więcej niż prosty fotoprzełącznik; różnorodność bodźców mogących wywoływać odwracalną izomeryzację jest ogromna, a wśród nich można wyróżnić różne rozpuszczalniki (solwatochromizm), jony metali, kwasy i zasady (kwasochromizm), temperaturę (termochromizm), potencjał redoks (elektrochromizm) i siłę mechaniczną (mechanochromizm⁷) [5].

Ze względu na łatwość przełączania się pomiędzy formami i znaczące różnice we właściwościach, spiropirany mają duży potencjał aplikacyjny. Znajdują wykorzystanie m.in.:

- w elektronice (to zastosowanie jest oczywiste ze względu na istnienie tylko dwóch stanów, w jakich może występować spiropiran) jako wszelkiego rodzaju przełączniki molekularne czy też bramy logiczne, [72, 68];
- jako filtry światła, soczewki, szkła fotochromowe [53, str. 65-66][72];
- jako sensory – izomery spiropiranu stanowią odrębne związki chemiczne, które mogą ulegać różnym reakcjom chemicznym [79, 60], co zostało przedstawione na rys. 2.14.

⁷Więcej na temat mechanochromizmu oraz jego przykładów można znaleźć w [77, 78].

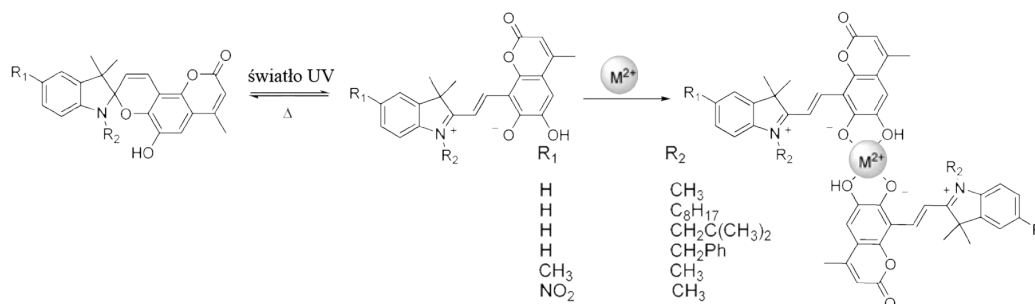


Rysunek 2.14: Wykorzystanie spiropiranu jako sensora do detekcji jonów cyjankowych [60].

Pomimo wielu obiecujących perspektyw zastosowania spiropiranów, na przeszkodzie stoją pewne problemy pojawiające się podczas prac eksperymentalnych. Jednym z nich jest wydajność konwersji SP-MC. Sam fotochromizm jest procesem nieniszczącym, jednakże mogą pojawić się reakcje uboczne. Spadek wydajności w czasie wynikający z chemicznej degradacji materiału jest nazywany zmęczeniem i najczęściej spowodowany jest utlenianiem [52, str. XXXVIII][80, 5]. Mechanizm tego procesu bazuje na oddziaływaniu długo żyjącego trypletowego stanu wzbudzonego spiropiranu z trypletowym atomem tlenu ($^3\text{O}_2$) powodującym wytworzenie tlenu singletowego ($^1\text{O}_2$) rozpoczynającego nieodwracalne utlenianie fotoprzełącznika [5].

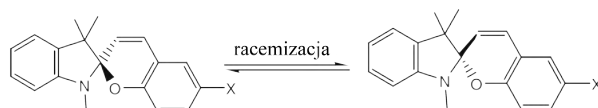
Badania wykazały, że o ile wydajność konwersji MC-SP, a zatem zamykania pierścienia wynosi ok. 40%, o tyle wydajność otwierania pierścienia jest poniżej 10% [67]. Forma merocyjaniny jest nietrwała termicznie i niemal natychmiast ulega przekształceniu do formy zamkniętej [64]. Kolejną trudność stanowi przechowywanie roztworów spiropiranu – są one na tyle nietrwałe, że można je przechowywać tylko około tygodnia w ciemności [59]. Poza tym dodatkowe kłopoty mogą stanowić reakcje uboczne, mające miejsce zwłaszcza wtedy, gdy spiropiran zawiera reaktywny podstawnik [80].

Liczne wysiłki są podejmowane, aby wyeliminować choć część komplikacji z wykorzystaniem spiropiranów (fotodegradację, termiczną relaksację i reakcje uboczne [80]), jak choćby prowadzenie izomeryzacji w obecności antyutleniaczy i/lub gazu inertnego [5]. Co więcej, również ośrodek odgrywa istotną rolę; izomeryzacja w niepolarnych rozpuszczalnikach prowadzi do zwiększonej fotodegradacji [5]. Najwięcej uwagi poświęca się zwiększeniu trwałości merocyjaniny – zauważono, że istnieje szereg czynników stabilizujących tę formę: m.in. wiązanie z jonami metali (czego na ogół nie wykazuje SP [75]), obecność matrycy polimerowej oraz podstawników z silną grupą elektronoakceptorową (np. NO_2) [7, 81, 79, 74, 80]. Rozwiązania te tworzą szereg nowych aplikacji, zwłaszcza kompleksacja z jonami metali (zobrazowana na rys. 2.15) [82, 83, 60]. Ponadto zauważono, że nagromadzenie grup metylowych w heterocyklu zawierającym azot znacząco zwiększa długość życia merocyjaniny na podobnej zasadzie jak użycie polarnego rozpuszczalnika [52, str. 345].

Rysunek 2.15: Fotoizomeryzacja spiropiranów o różnych podstawnikach w pozycjach R_1 i R_2 oraz ich kompleksacja z dwuwartościowym kationem metalu ($\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Pd}^{2+}$) o stechiometrii SP:metal 2:1 [60].

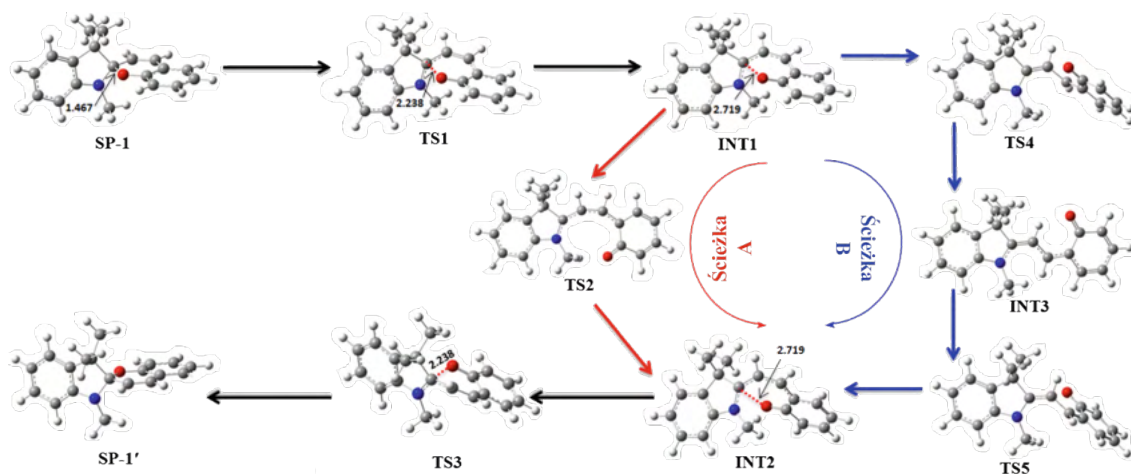
2.3.6 Racematy spiropiranów

Warto również wspomnieć, że istnieją także tak zwane nieaktywowane (z ang. *non-activated*) spiropirany, które nie posiadają na tyle silnej grupy elektrono-akceptorowej, aby stabilizować formę merocyjaniny. Jednakże ich oświetlenie światłem spolaryzowanym kołowo powoduje racemizację, co tłumaczy się tym, że otwarcie pierścienia chiralnej formy z atomem spiro powoduje powstanie krótko żyjącej prochiralnej merocyjaniny, która powraca do zamkniętego pierścienia z równym prawdopodobieństwem powstania jego R i S enancjomerów [81].



Rysunek 2.16: Racemizacja pomiędzy R- i S- spiropiranami [81].

Badania wykazały, że racemizacja może być przyspieszona dla obu typów grup kierujących elektrony⁸, stąd można wyróżnić co najmniej dwa różne mechanizmy tej reakcji⁹, oznaczono je jako ścieżka A oraz ścieżka B. Ścieżka A jest reakcją trzyetapową: 1) zerwanie wiązania C-O w R-spiropiranie, 2) izomeryzacji cis-cis oraz 3) zamknięcie pierścienia do formy S-spiropiranu. Ścieżka B jest czteroetapowa: 1) zerwanie wiązania C-O, 2) cis-trans izomeryzacja, 3) trans-cis izomeryzacja i 4) zamknięcie pierścienia do formy S-spiropiranu (oba mechanizmy można prześledzić na podstawie rysunku 2.17) [81].



Rysunek 2.17: Mechanizmy racemizacji spiropiranu; SP-1 oznacza R-spiropiran, SP-1' – S-spiropiran, INT1, INT2 – cis-merocyjanina, INT3 – trans-merocyjanina, INT4 – struktura przejściowa cis-trans izomeryzacji, INT5 – struktura przejściowa trans-cis izomeryzacji; podane odległości wyrażone są w Å [81].

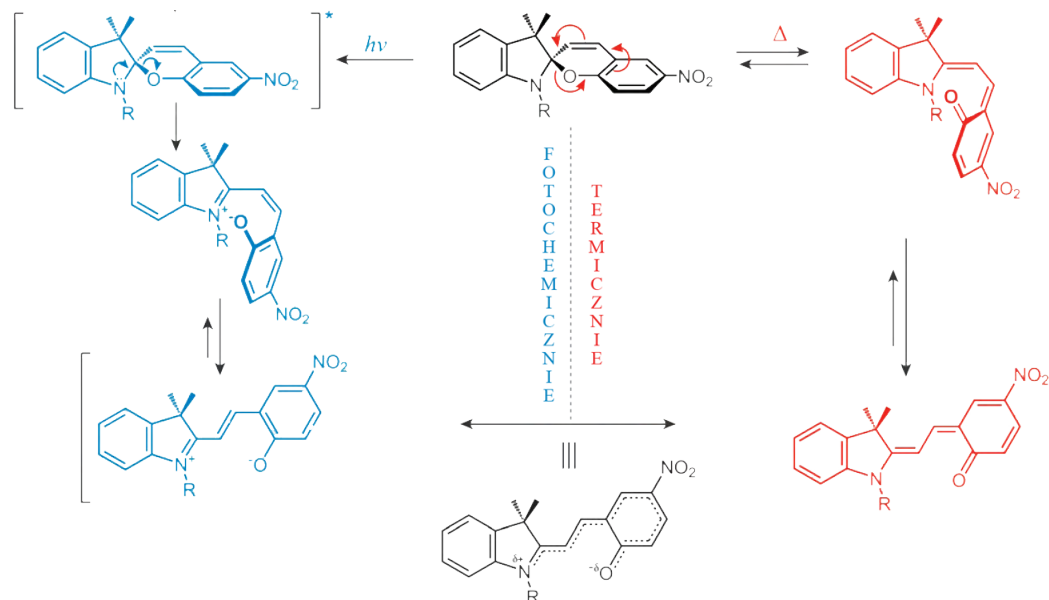
2.3.7 Różne formy merocyjaniny

W przeciwieństwie do spiropiranu, który nie wykazuje zmian geometrii zależnych od ośrodka, merocyjanina jest mieszaniną równowagową konformacji geometrycznych o różnym rozkładzie elektronów w zależności od polarności rozpuszczalnika. Dla rozpuszczalników polarnych dominuje struktura zwitterjonu (jonu obojnaczego, jonu dwubiegunowego;

⁸tn. EDG – z ang. *electron donating group*, grupa elektronodonorowa i EWG – z ang. *electron withdrawing group* grup kierujących elektrony, grupa elektronoakceptorowa [81].

⁹Podstawniki odgrywają istotną rolę dla fotochemii spiropiranów; bardziej szczegółowy opis wpływu różnego typu podstawników na mechanizm racemizacji można znaleźć w pracy [81].

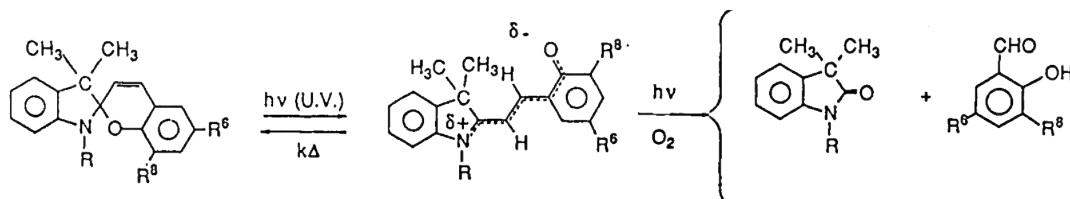
niebieska struktura na rys. 2.18, która jest stabilizowana przez oddziaływania kulombowskie [79]), a dla rozpuszczalników niepolarnych niejonowa struktura orto-chinoidalna (czerwona struktura na rys. 2.18) [53, str. 12][79, 64, 5]. Ostateczna forma merocyjaniny jest hybrydą obu form rezonansowych (czarna struktura na dole rys. 2.18) [5].



Rysunek 2.18: Proces tworzenia merocyjaniny [5]. Rozkład elektronów w mezomerycznych formach transoidowej merocyjaniny. Rzeczywista struktura jest hybrydą obu struktur, a także posiada częściowy ładunek dodatni w pierścieniu powiązanym z obecnością atomu spiro (na ogół na atomie węgla spiro) i częściowy ładunek ujemny na fenolowym atomie tlenu [52, str. 318].

Zerwanie wiązania $C_{spiro}-O$ w wyniku promieniowania UV może zajść poprzez dwa procesy zależne od natury podstawników decydujących o polaryzowalności tego wiązania [52, str. 415]: grupy elektronodonorowe mają tendencję do zwiększania jego polaryzacji, w wyniku czego atom tlenu ma ładunek ujemny; grupy elektronoakceptorowe mają odwrotny wpływ [52, str. 414].

Jednym z nich jest heterolityczny proces, w wyniku którego tworzą się dwa ładunki: dodatni na atomie węgla oraz ujemny na atomie tlenu. Drugim jest proces homolityczny prowadzący do dwóch rodników. Proces homolityczny jest w dużym stopniu odpowiedzialny za degradację spiropiranów, dlatego też stabilność w obecności światła jest większa w przypadku rozrywania wiązania w sposób heterolityczny [52, str. 415]. Dodatkowym czynnikiem wpływającym na degradację spiropiranów w roztworach mających dostęp do powietrza jest utlenianie (w przypadku indolinospirapiranów powstają: tlenek węgla (II), tlenek węgla (IV), podstawione pochodne aldehydu salicylowego, indolin-2-on oraz polikondensaty) [52, str. 415].



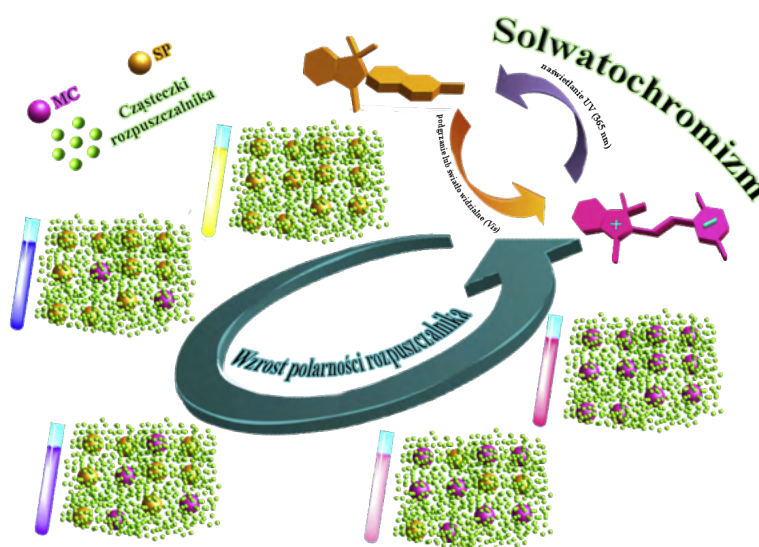
Rysunek 2.19: Główne produkty degradacji spiropiranów: indolin-2-on (z lewej) oraz pochodne aldehydu salicylowego (z prawej) [52, str. 868].

Po zerwaniu wiązania C_{spiro} -O cząsteczka spiropiranu ulega rozwinięciu, obie jej części mogą się orientować względem siebie, w wyniku czego powstaje bardziej planarna konfiguracja. Elektrony π są sprzężone w obrębie całej struktury, powodując pojawienie się absorpcji w świetle widzialnym [63].

2.3.8 Wpływ rozpuszczalnika na strukturę spiropiranu

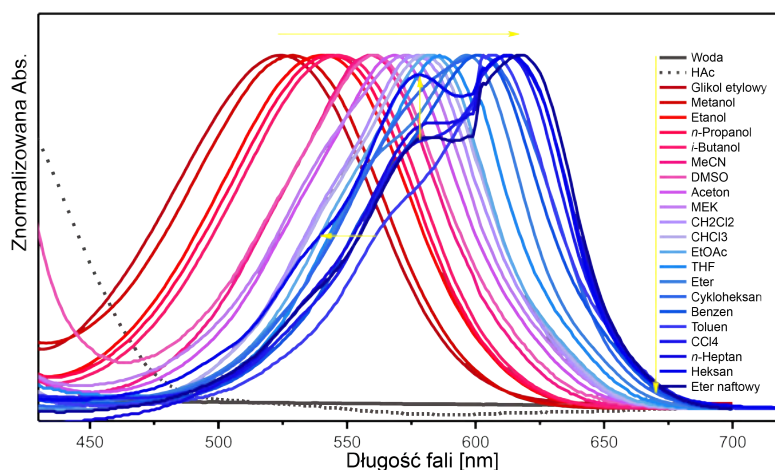
Dla cząsteczek o sprzężonych elektronach π można wyróżnić dodatkową właściwość – wykazywanie solwatochromizmu. Termin „solvatochromizm” oznacza odwracalną zmianę spektroskopowych właściwości związanych z absorpcją w zakresie UV-Vis (położenie, intensywność, kształt pasma) danego związku chemicznego wywołaną obecnością rozpuszczalnika, a konkretnie jego polarnością [7], a także oddziaływań fizycznych, zdolności tworzenia wiązań wodorowych, ładunku, rozpuszczalności i solwatacji. Te czynniki mogą spowodować przesunięcie pasma absorpcyjnego w stronę częstości odpowiadających barwie niebieskiej lub w stronę częstości odpowiadających barwie czerwonej [66]. Dla dodatniego fotochromizmu następuje przesunięcie batochromowe wynikające ze zwiększającej się polarności rozpuszczalnika. Jak już zostało wspomniane, wiele różnych czynników wpływa na zachowanie fotochromowe, podobnie sytuacja wygląda w przypadku solwatochromizmu. Należy pamiętać, iż solwatochromizm powiązany jest tylko z oddziaływaniami fizycznymi, a zatem nie można go łączyć ze zmianą jednej formy spiropiranu w drugą [7, 66]. Stanowi raczej mechanizm ustalania stanu wzbudzonego cząsteczki związku fotochromowego poprzez jej oddziaływania z rozpuszczalnikiem lub ośrodkiem [66].

Formy zwitterjonu i chinoidalne pozwalają odpowiednio opisać prawdziwą strukturę MC w zależności od struktury cząsteczkowej i panujących warunków. Stan podstawowy merocyjaniny stanowi formę zwitterjonu o odseparowanych od siebie ładunkach, natomiast w stanie wzbudzonym następuje wewnątrzcząsteczkowy transfer ładunku prowadzący do formy neutralnej. Stan podstawowy jest stabilizowany przez rozpuszczalniki polarne lepiej niż stan wzbudzony, doprowadzając do przesunięcia niebieskiego [64, 1, 79]. Rozpuszczalniki niepolarne stabilizujące formę chinoidalną zmniejszają odstęp energetyczny pomiędzy stanem podstawowym i wzbudzonym MC, powodując batochromowe przesunięcie pasma MC [5].



Rysunek 2.20: Schemat solwatochromizmu spiropiranu w rozpuszczalnikach o różnej polarności i towarzysząca mu zmiana zabarwienia roztworu pod wpływem oświetlenia UV; na podstawie [66].

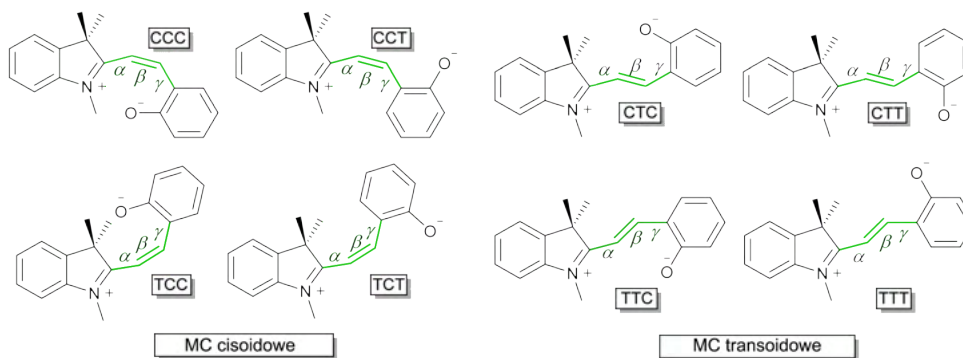
Dodatkową cechą charakterystyczną solwatochromizmu jest zmiana kształtu pasma absorpcji wraz ze zmianą polarności rozpuszczalnika. Jak widać na rys. 2.21 kształty widm absorpcyjnych zmieniają się od pasm o charakterze gaussowskim dla rozpuszczalników polarnych (np. alkoholi) do pasm z wyraźnym przegięciem w okolicach 550-600 nm i delikatnym przesunięciem w stronę krótszych fal. Intensywność absorpcji ramienia w stosunku do głównego pikę (> 600 nm) rośnie wraz ze spadkiem polarności rozpuszczalnika. Te przegięcia i przesunięcia można powiązać z agregacją wywołaną światłem (więcej o agregacji spiropiranów w sekcji 2.3.10) [7].



Rysunek 2.21: Solwatochromizm merocyjaniny dla rozpuszczalników o malejącej polarności (od polarnego glikolu etylowego – 524 nm – do niepolarnego eteru naftowego – 617 nm) [7].

2.3.9 Izomery merocyjaniny

Merocyjanina posiada łańcuch centralny złożony z trzech wiązań węgiel-węgiel. Ułożenie tych trzech wiązań może być opisane poprzez kąty dwuścienne α , β i γ . W stanie podstawowym otwartego spiropiranu łańcuch węglowy ma charakter wiązań częściowo podwójnych, a zatem kąty dwuścienne są definiowane w zakresie od 0 do 180° , co odpowiada konfiguracji cisoidowej lub transoidowej danego fragmentu łańcucha. Wobec tego wyróżnia się $2^3 = 8$ możliwych konfiguracji (zobrazowanych na rys. 2.22) dla merocyjaniny [63, 69].



Rysunek 2.22: Wszystkie możliwe izomery merocyjaniny [1].

Spośród nich tylko te izomery, w których środkowe wiązanie ma konfigurację transoidową ($\beta \approx 180^\circ$), są preferowane energetycznie; środkowa konfiguracja cisoidowa powoduje podwyższenie energii wynikające z wewnętrznej zawady przestrzennej w niemal płaskiej strukturze [63]. Konfiguracja *trans* minimalizuje oddziaływania niewiążące [52, str. 317].

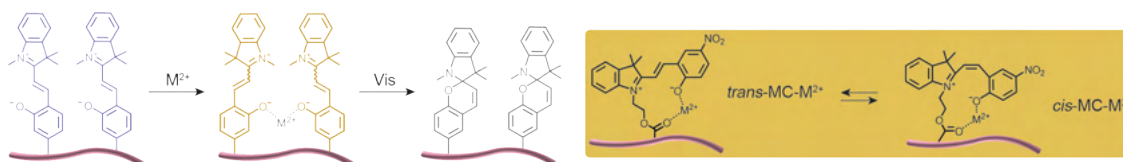
Rozkład elektronów w izomerze transoidowym jest często opisywany symbolicznie poprzez delokalizację elektronów π z nadmiarem ujemnego ładunku na atomie tlenu z grupy fenolowej i nadmiarem ładunku dodatniego na heteroatomach [52, str. 317]. Wówczas znaczenie mają dwie formy mezomeryczne: dipolarny jon obojnaczy z lokalizowanymi ładunkami oraz apolarna forma chinoidowa [52, str. 317].

Eksperymentalny dowód istnienia izomerów merocyjaniny został znaleziony podczas fotochemicznych badań konwersji SP-MC w fazie stałej w niskiej temperaturze; pojawiło się pasmo absorpcji różniące się położeniem w stosunku do pasma absorpcji obserwowanego w wyższej temperaturze. Izomery można także rozróżnić, wykonując pomiary luminescencji [63, 1]. Izomerami znalezionymi ekperymentalnie w roztworach były głównie konfiguracje TTT i TTC [69], co jest zgodne z przeprowadzonymi badaniami teoretycznymi wskazującymi, iż najbardziej stabilną formą jest izomer TTC [74].

Wykazano, że rozkład izomerów ustala się w ciągu 10 ps po oświetleniu danego spiropiranu światłem ultrafioletowym. Podczas tego czasu potrzebnego na konwersję i wygaszenie drgań, dowolny izomer merocyjaniny może nadal ulegać izomeryzacji ze względu na wysoką temperaturę, stąd zamiast pojedynczego izomeru otrzymuje się niemal równomierną mieszaninę izomerów. Reakcja odwrotna (przywracająca formę bardziej stabilną termodynamicznie) zachodzi zazwyczaj w temperaturze pokojowej w czasie sekund lub minut [63].

2.3.10 Funkcjonalność merocyjaniny

W przeciwieństwie do zamkniętego spiropiranu, MC ma tendencję do wiązania różnych jonów metali (ze stechiometrią 2:1 MC:Mⁿ⁺) poprzez fenolanowy atom tlenu. Na ogół wiązania te są dość słabe, jednakże możliwe jest zwiększenie ich trwałości poprzez wykorzystanie dwóch lub więcej cząsteczek MC np. na łańcuchu polimerowym. W takich kompleksach merocyjanina wciąż może ulec przemianom w zamknięty SP z odłączeniem jonów metali [5].

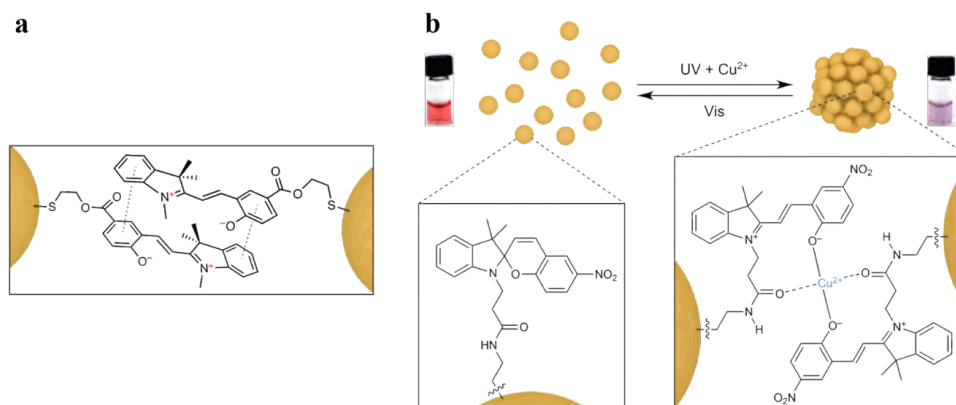


Rysunek 2.23: Kompleksacja z jonami metali przez polimery funkcjonalizowane spiropiranami; jony metali mogą być kompleksowane zarówno przez izomer *cis*, jak i *trans* i uwalniane poprzez naświetlanie światłem widzialnym [5].

Agregacja spiropiranów

Istotną konsekwencją struktury cząsteczkowej merocyjaniny jest jej tendencja do zwiększania swojej stabilności. Wykazano, że im więcej energii uwalnia układ, tym bardziej stabilny stan jest uzyskiwany. Stabilizację stanu podstawowego merocyjaniny zwiększa wzrost polarności rozpuszczalnika oraz oddziaływanie substancja rozpuszczona-substancja rozpuszczona (MC-MC) [7]. Stąd wynika skłonność merocyjaniny do agregacji głównie za pomocą oddziaływań dipol-dipol (wraz z oddziaływaniami warstwowymi $\pi - \pi$) [5]. W konsekwencji agregacja prowadzi do absorpcji w zakresie krótszych fal [7] oraz znaczącej stabilizacji formy otwartej, hamując lub nawet zatrzymując reakcję powrotną do spiropiranu zamkniętego [5], gdyż powoduje zmniejszenie stężenia formy izolowanej MC, przyspieszając przejście ze SP do MC. Ze wzajemnym stosunkiem stężeń SP-MC związana jest pewna krytyczna odległość między izolowanymi cząsteczkami merocyjaniny, która wyznacza punkt przemiany. Przed osiągnięciem owego punktu reakcja zachodzi powoli, natomiast po jego przekroczeniu następuje przyspieszenie reakcji ze względu na efekt przyspieszenia agregacji [7].

Najprostszym rodzajem agregacji jest tworzenie dimerów. Jako przykład może posłużyć agregacja merocyjaniny (spiropiranu oznaczanego jako 6-nitroBIPS¹⁰) w cykloheksanie i heptanie prowadząca do powstania dimeru ($\lambda_{max} = 620$ nm) i monomeru ($\lambda_{max} = 580$ nm) [53, str. 59]. Dimery merocyjaniny wzajemnie się stabilizują poprzez silne oddziaływania elektrostatyczne oraz oddziaływania międzywarstwowe π - π . Te agregaty mogą się rozpadać w świetle widzialnym. Krótkie naświetlanie światłem widzialnym może powodować częściowy rozpad na mniejsze agregaty, które zachowują swój kształt w ciemności [75].



Rysunek 2.24: Schematyczne przedstawienie oddziaływań cząsteczek merocyjaniny a) tworzących dimery, b) po ekspozycji na światło UV oraz jony miedzi (II); na pomarańczowo zaznaczono nanocząsteczki funkcyjalizowane złotem [75].

Cząsteczki merocyjaniny mają bardzo silną tendencję do agregowania¹¹ w struktury przypominające stopy. Możliwe są dwa sposoby ułożenia, które można łatwo rozróżnić poprzez widma absorpcyjne [5, 84].

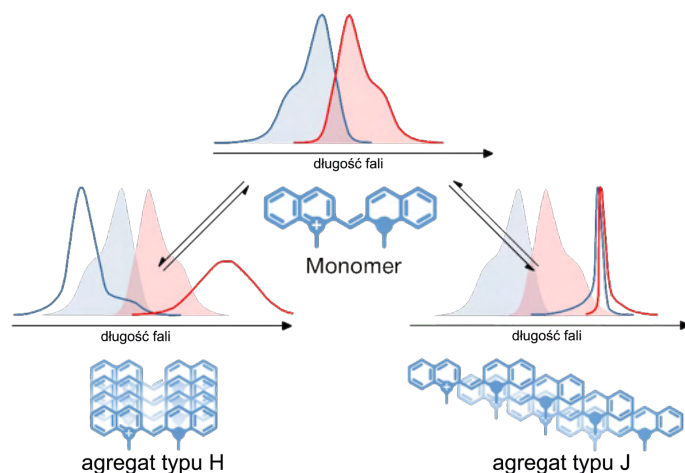
Jeśli ułożenie ich dipoli cząsteczkowych jest (prawie) równoległe (tzw. „głowa-do-ogona” (z ang. *'head-to-tail'*) lub jako „przesunięte płytki” (z ang. *'shifted plates'*) mówi się o **agregatach typu J** (nazwa pochodzi od nazwiska jednego z ich odkrywców, Jelley [84]). Zazwyczaj ich widma absorpcyjne i emisyjne są przesunięte (często o ok. 100 nm) w stronę czerwieni (niższych energii; większych długości fali) i znacząco wyostrome (są bardzo wąskie – 10-20 nm szerokości) w stosunku do swobodnych cząsteczek [52, str. 797][5, 84, 61].

Natomiast jeśli oddziaływania dipolowe są antyrównoległe (tzw. „jedno obok drugiego”, z ang. *'side-by-side'*), ich widma absorpcyjne są przesunięte w stronę zakresu niebieskiego (natomiast odpowiadające im widma fluorescencyjne przesunięte są w stronę dłuższych fal i wykazują znacząco mniejszą wydajność fluorescencji w odniesieniu do swobodnych cząsteczek) i wtedy mówi się o **agregatach typu H** (od nazwy *hipsochromowe* [84]) [52, str. 797][5, 84, 61].

Zdarza się także, że oba typy agregatów współistnieją ze sobą. Ich wzajemny stosunek może być modyfikowany przez temperaturę, stężenie roztworu i intensywność promieniowania. Oddzielenie fazowe agregatów prowadzi do wytworzenia zawiesin koloidalnych oraz do stabilizacji formy merocyjaniny [52, str. 797][5, 84, 61]. Cząsteczki merocyjaniny wytworzone przez naświetlanie nawet w bardzo rozcieńczonym roztworze tworzą agregaty zbudowane z agregatów typu J i H [52, str. 797][61, 84].

¹⁰BIPS jest skrótem od benzoindolino-spiropiranu; jest to pochodna 1',3'3'-trimetylospiro(2H-1-benzopiran-2,2'-indolinu [52, str. XLIX]).

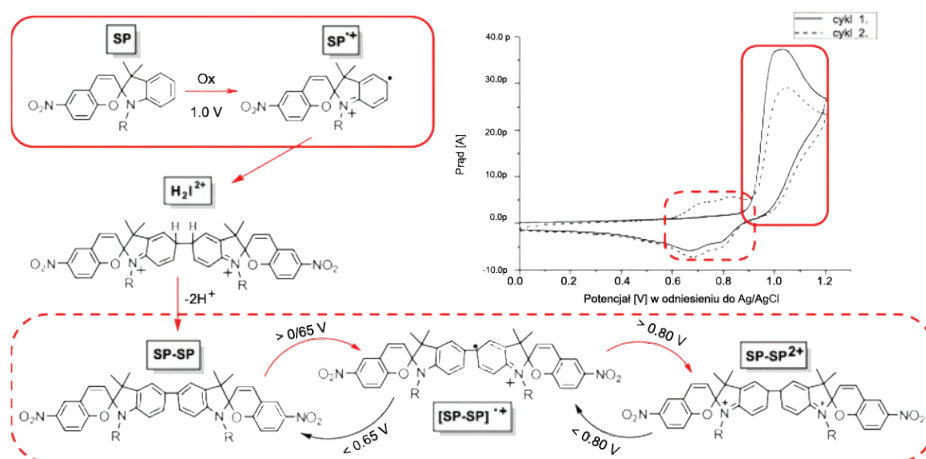
¹¹Koncepcje mechanizmów agregacji są szczegółowo opisane w [84].



Rysunek 2.25: Schematyczne przedstawienie zmian w widmach absorpcyjnych (na niebiesko) i fluorescencyjnych (na czerwono) tworzenia agregatów typu J i H z monomerów barwnika cyjaninowego [84].

Agregaty J są bardziej stabilne niż agregaty H [53, str. 59]; zachowanie to jest wzmocnione podczas napromieniowania warstw polimerowych tworzonych z roztworu gdy są jeszcze mokre, prowadząc do agregacji merocyjaniny i ogromnych stosów typu J wyglądających pod mikroskopem elektronowym jak kępki nitek. Cząsteczki merocyjaniny w takich agregatach J są bardzo stabilne i nie ulegają przekształceniu do formy zamkniętej spiropiranu nawet podczas ogrzewania, ich zanik jest możliwy jedynie w wyniku nieodwracalnego rozkładu [52, str. 799]. Agregacja merocyjaniny zachodzi również podczas szybkiego odparowania rozpuszczalnika. Wówczas agregaty wyglądają jak guzki o mocnym zabarwieniu i są stabilne nawet w temperaturze 150°C. Ciężar cząsteczkowy polimeru wpływa na liczbę guzków (wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego liczba guzków zwiększa się). Pod mikroskopem elektronowym guzki wyglądają jak niewielkie (średnica 30-50 μm) kryształki i dają regularny wzór dyfrakcyjny, a ich liczba i rozmiary zależą od szybkości procesu krystalizacji [52, str. 807-808].

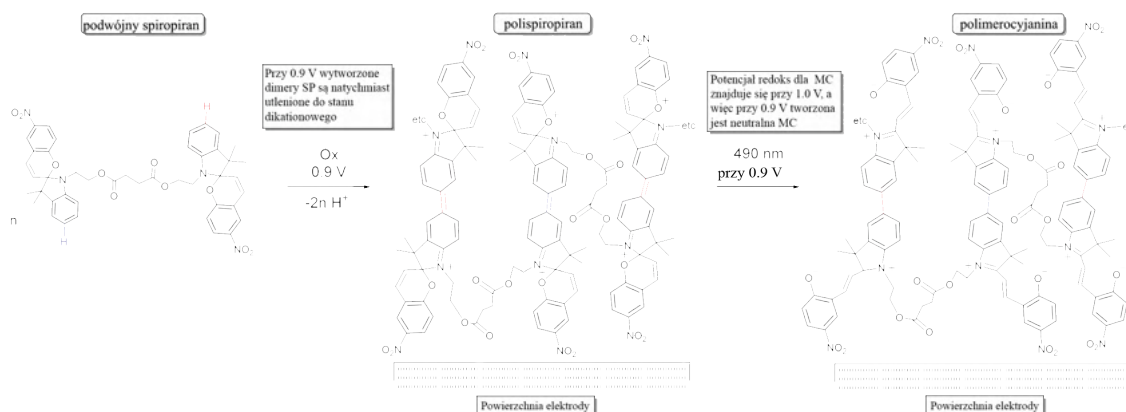
Inne rodzaje agregacji



Rysunek 2.26: Mechanizm utleniającej dimeryzacji spiropiranów [1].

Możliwe jest także tworzenie kompleksów merocyjaniny ze spiropiranem na podobnej zasadzie jak tworzenie agregatów, a także tworzenie układów, w których agregacja jest indukowana światłem [5]. Co więcej, można również tworzyć dimery SP, co zwykle

odbywa się poprzez utlenianie. Reakcja sprzęgania elektrochemicznego może posłużyć do tworzenia polispiropiranów w wyniku łączenia ich łańcuchami alkilowymi [1].

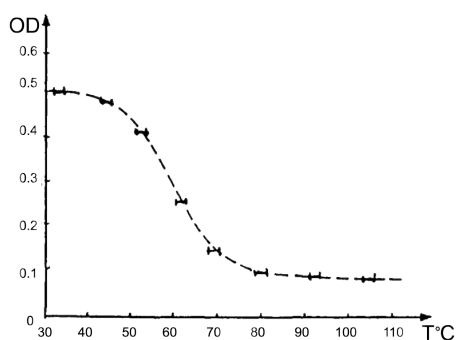


Rysunek 2.27: Tworzenie polispiropiranów poprzez elektrochemiczną dimeryzację; każdy z bloków budulcowych jest w stanie sprzęgać się dwa razy, co ostatecznie daje dimer spiropiranu mający stan podwójnego kationu [1].

Należy mieć na uwadze, że można zapobiec agregacji poprzez unieruchomienie części cząsteczki chromoforu. W ten sposób oddziaływania międzycząsteczkowe są uniemożliwione, a cząsteczki merocyjaniny odizolowane od siebie [5].

2.4 Spiropirany w matrycach polimerowych

Proces fotoizomeryzacji jest niezwykle użyteczny dla potencjalnych zastosowań związków fotochromowych, jednakże warto zwrócić uwagę, iż pojedyncze cząsteczki izomeryzujące swobodnie w roztworach stanowią zupełnie inny układ niż materiały funkcjonalne występujące w postaci ciała stałego [75]. Spiropirany na ogół nie wykazują fotochromizmu w stanie stałym a jedynie w roztworach, należy jednak zauważyć, że pojęcie roztworów nie dotyczy wyłącznie rozcieńczonych roztworów ciekłych, ale także substancji rozpuszczonych w bardziej sztywnych ośrodkach jak żele, warstwy i plastikowe ciała stałe [52, str. 323].



Rysunek 2.28: Wpływ temperatury na termofotodegradację spiropiranu umieszczonego w matrycy polimerowej; od oznacza gęstość optyczną (z ang. *optical density*) [52, str. 866].

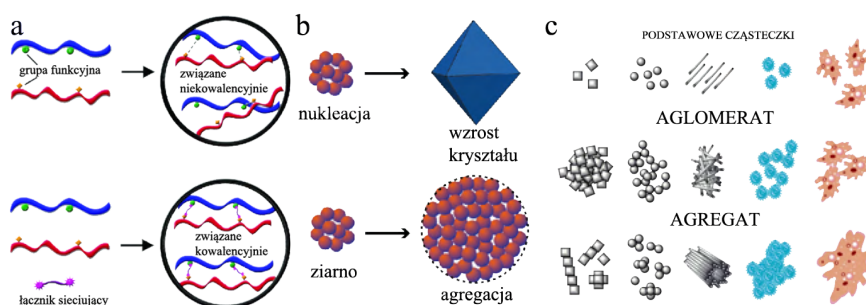
Ważnym etapem tworzenia takich materiałów jest integracja cząsteczki związku fotochromowego z większymi jednostkami, takimi jak płaskie powierzchnie, nanoporowate ciała stałe, łańcuchy polimerowe czy nieorganiczne nanocząsteczki¹² [75]. Na ogół proce-

¹²Umieszczenie fotoprzełącznika w porowatej matrycy znacząco oddziela od siebie pojedyncze cząsteczki i zazwyczaj zapewnia wystarczająco dużo przestrzeni na zajście fotoizomeryzacji. Przykładem takiej porowatej matrycy mogą być

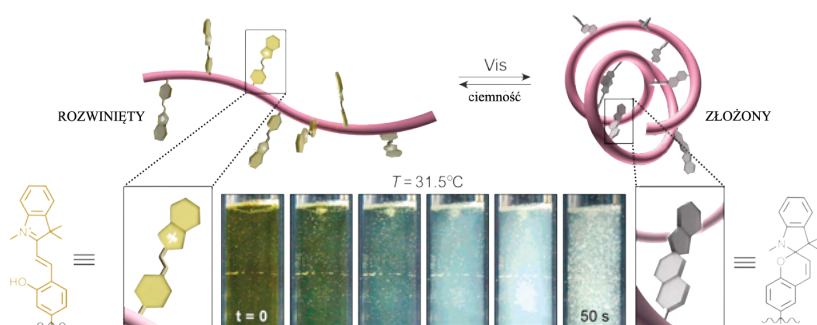
sy fotochromowe i termochromowe są spowolnione w matrycy polimerowej w stosunku do cieczy ze względu na zawadę steryczną w ośrodku polimerowym związaną ze zmianami konformacyjnymi cząsteczki fotochromowej. Ponadto temperatura decyduje o szybkości fotoizomeryzacji: im niższa jest temperatura w stosunku do temperatury przejścia szklanego polimeru, tym dłuższy czas jest potrzebny na przekształcenie spiropiran-merocyjanina [52, str. 796]. W wyższych temperaturach oraz przy oświetlaniu światłem ultrafioletowym następuje termofotodegradacja, co jest spowodowane zachodzeniem jednocześnie dwóch procesów: fotokoloracji oraz termicznego zaniku koloru. Wpływ temperatury na termofotodegradację został zobrazowany na rys. 2.28 [52, str. 865, 871].

Spiropiran w polimerze jest relatywnie odporny na temperaturę oraz naświetlanie światłem ultrafioletowym w przypadku, gdy te zabiegi są wykonywane z osobna. Wówczas cykle koloryzacji-dekoloryzacji mogą być powtarzane wielokrotnie, a próbka po ogrzewaniu przez kilka godzin do temperatury 160°C nadal będzie reagowała na naświetlanie (nawet długotrwałe) w temperaturze pokojowej bez uszkodzeń merocyjaniny. Jednakże właściwości próbek zależą od wyboru polimeru [52, str. 865].

W niektórych przypadkach dodatkowe czynniki takie jak agregacja odgrywają istotną rolę [52, str. 793]. Fotochromizm spiropiranów w środowisku polimerowym ujawnił, że supramolekularne agregaty mają właściwości zależne od lepkości i niejednorodności rozkładu wolnych objętości w matrycy polimerowej. A zatem zmiany konformacyjne mogą prowadzić do sieciowania, agregacji lub krystalizacji makrocząsteczek (ich schematyczne rozróżnienie znajduje się na rys. 2.29) [52, str. 12].



Rysunek 2.29: Rozróżnienie zachowań makrocząsteczek: (a) sieciowanie fizyczne i chemiczne (odpowiednio górny/dolny rysunek) (b) krystalizacja a agregacja (c) aglomeracja a agregacja – aglomeracja: podstawowe cząstki są ze sobą luźno związane, agregacja: gęsta masa złączonych lub silnie oddziałujących ze sobą cząsteczek; na podstawie [85, 86, 87].



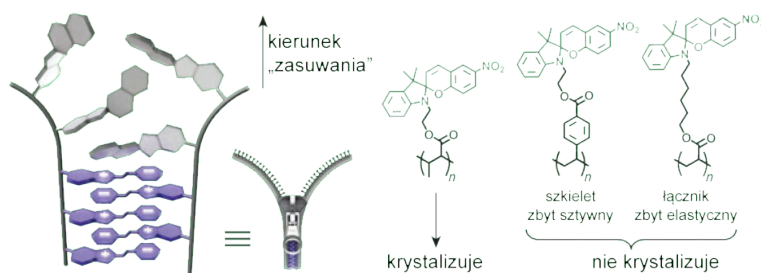
Rysunek 2.30: Indukowana światłem agregacja polimerów termoelastycznych; na górze: konwersja hydrofilowej MCH⁺ do hydrofobowego SP indukuje dehydratację łańcucha polimerowego, co inicjuje przejście fazowe; na dole: wytrącanie się polimeru funkcjonalizowanego spiropiraniem [5].

Dość ciekawym przypadkiem agregacji polimerów indukowanej światłem jest zachowa-

tw. MOF (z ang. *metal-organic framework*) – struktury metaloorganiczne [62].

nie termoelastycznych polimerów zawierających spiropirany. W roztworze o kwaśnym pH (pH=4) otwarta forma spiropiranu jest uprotonowana a układ wykazuje ujemny fotochromizm (pierścień SP spontanicznie ulega otwarciu w ciemności) [5]. Temperatura zmiany postaci polimeru, z formy uwodnionej na bezwodną, zawierającego MCH^+ jest wyższa niż dla formy zamkniętej (ok. $35^\circ C$ dla T_{MC} , natomiast ok. $30^\circ C$ dla T_{SP}). W konsekwencji początkowo żółty transparentny roztwór MCH^+ wystawiony na działanie światła widzialnego w temperaturze pomiędzy T_{SP} a T_{MC} staje się bezbarwny i nieprzezroczysty [5].

W przeciwieństwie do małych cząsteczek, które łatwo ulegają krystalizacji, duże struktury polimerów przypominające łańcuchy znacznie trudniej skryształizować. Polimery są na ogół całkowicie amorficzne lub posiadają zarówno części amorficzne, jak i krystaliczne, co sprawia, że są w stanie zapewnić wystarczająco dużo wolnych objętości, aby zaszła fotoizomeryzacja [88]. Wysoki stopień krystalizacji można osiągnąć, gdy następuje powolne odparowanie rozpuszczalnika z roztworu polimeru ze spiropiraniem¹³, to znaczy, gdy konwersja SP-MC zachodzi stopniowo wzdłuż łańcuchów polimerowych, powodując powstanie ułożonych w warstwy kryształów MC nie ulegających fotoizomeryzacji, w przeciwieństwie do kryształów powstałych w wyniku szybkiego odparowania rozpuszczalnika. Istotny aspekt stanowi spostrzeżenie, że promieniowanie UV uniemożliwia powstanie takich kryształów, a krystalizacja musi przebiegać w ciemności. Krystalizacja i izomeryzacja wzajemnie się stymulują; oba procesy są niezbędne do tzw. krystalizacji suwakowej (z ang. *zipper crystallization*), której nazwa sugeruje, że stanowią one komplementarne części suwaka. Promieniowanie powoduje szybkie formowanie się stosów merocyjaniny, utrudniając regularne stopniowe tworzenie się międzycząsteczkowych stosów wzdłuż głównych łańcuchów polimerowych (jak na rysunku 2.31) [52, str. 806-807][5]. Ponadto łańcuch polimerowy musi wykazywać pewien stopień elastyczności: dla sztywnego polimeru (np. polistyrenu) krystalizacja nie zachodzi, ale zbyt elastyczny łańcuch polimerowy oraz zbyt duże wielkości tzw. podkładek dystansowych (z ang. *spacers*) utworzonych z grup pobocznych spiropiranu również uniemożliwiają otrzymanie kryształów [5][52, str. 807].



Rysunek 2.31: Krystalizacja suwakowa (z ang. 'zipper crystallization') wraz z przykładami polimerów funkcjonalizowanych spiropiraniem o różnych stopniach elastyczności [5].

Cząsteczki fotochromowe mogą być rozpuszczone, zaadsorbowane lub związane z polimerem. W zależności od tego, który z tych wariantów jest realizowany, właściwości uzyskanych materiałów mogą się różnić [52, str. 257]. Należy podkreślić, że odwracalne przekształcenia na poziomie cząsteczkowym indukują zmiany konformacyjne cząsteczek matrycy otaczających cząsteczki fotochromowe. Podczas gdy odwracalne zmiany właściwości spowodowane zmianami fotochromu są raczej ograniczone, wiele różnych właściwości zarówno fizycznych jak i chemicznych może powstać w wyniku zmian stanów mikrootoczenia¹⁴ [52, str. 903].

¹³Szczegóły można znaleźć w [5].

¹⁴Porównanie zmian na poziomie cząsteczkowym i supramolekularnym materiałów fotochromowych zostało przedsta-

A zatem związki fotochromowe mogą być przyłączone fizycznie lub chemicznie do matrycy polimerowej. Jednakże chcąc zapobiec degradacji środowiskowej oraz agregacji, a jednocześnie starając się zwiększyć ich stabilność oraz możliwość zachodzenia fotoprzełączenia, przyłączenie do polimeru powinno nastąpić poprzez wiązania chemiczne [66]. Przyłączenie spiropiranu do większej jednostki wiązaniem kowalencyjnym ma znaczącą przewagę nad oddziaływaniami niekowalencyjnymi:

- zapobiega wymywaniu cząsteczek spiropiranu, które są na stałe przymocowane do matrycy, co może być istotnym problemem w przypadku znacząco różnych fotoizomerów;
- polepsza użyteczność materiału poprzez wykorzystanie przydatnych właściwości nośnika;
- zwiększa zgodność z rozpuszczalnikami, gdyż wzrost udziału polimeru pozwala skorzystać z rozpuszczalników niedostępnych dla samego spiropiranu a powszechnie stosowanych dla polimeru;
- zezwala na tworzenie biokompatybilnych materiałów fotoaktywnych (przy wykorzystaniu polimerów biokompatybilnych);
- zapobiega agregacji MC;
- zwiększa odporność na „zmęczenie” (tzn. postępującą degradację związaną z kolejnymi cyklami przełączania pomiędzy formami);
- polepsza fluorescencję;
- wydłuża działanie przełącznika, gdyż dana matryca (bez znaczenia czy jest to polimer czy nanocząsteczka) ma większy wpływ na zachowanie przełącznika niż rozpuszczalnik: po pierwsze działa jak „bufor” chroniący fotoprzełącznik przed destrukcyjnym wpływem środowiska (np. rozpuszczalnika), a po drugie istotnie wpływa na kinetykę procesu izomeryzacji, wydłużając czas zachodzenia izomeryzacji (np. z kilku minut do nawet doby). Ponadto obecność polimeru ogranicza solwatochromizm, a długość łącznika pomiędzy spiropiraniem i matrycą decyduje o właściwościach fotochromowych a nawet o przejściu pomiędzy dodatnim i ujemnym fotochromizmem; na ogół dłuższe łączniki pozwalają na większą elastyczność i ułatwiają dostęp cząsteczkom rozpuszczalnika, co prowadzi do szybszego odbarwiania;
- stabilizuje krótkotrwałe struktury, np. *cis*-MC, pozwalając badać mechanizm przełączania [5].

Istnieje wiele sposobów tworzenia polimerów z przyłączonymi spiropiranami [5, 66]. Polimery fotochromowe są tworzone jako warstwy, cząstki, żele, nośniki oraz materiały kompozytowe poprzez wiązania chemiczne lub domieszkowanie¹⁵ [66]. Właściwości cząsteczek SP sprawiają, że spełnione są warunki niezbędne do polimeryzacji, dlatego też opracowano metody polimeryzacji¹⁶ oparte na monomerach zawierających spiropiran lub też „szczepieniu” spiropiranu na wcześniej przygotowanych łańcuchach polimerowych [5].

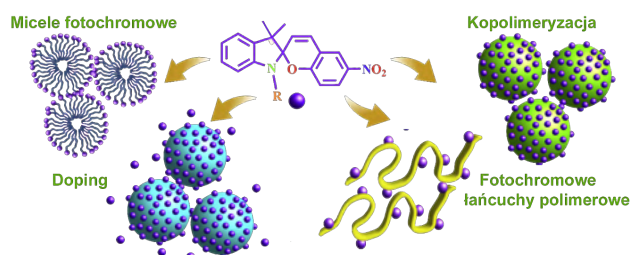
Przyłączenie spiropiranu do głównego łańcucha polimerowego powoduje powstanie nowych właściwości ujawniających się w postaci różnych efektów [52, str. 804]. Polimery reagujące na światło (z ang. *light-responsive polymers*) są jedną z najbardziej interesujących grup materiałów reagujących na bodźce. Polimery fotochromowe mogą wykazywać różne właściwości zależne od bodźca, struktury chemicznej czy otoczenia. Mogą one reagować na: światło (fotochromizm), pH (kwaso- i zasadochromizm), temperaturę (termochromizm), nacisk (mechanochromizm), potencjał elektryczny (elektro-

wione w tab. 2.2 (na str. 32).

¹⁵Więcej o ich charakterystykach i preparatyce można znaleźć w [66].

¹⁶Bardziej szczegółowy opis sposobów przeprowadzania polimeryzacji można znaleźć w [5].

chromizm), stopień żelowania (żelochromizm), solwatację (solwatochromizm), ciśnienie (piezochromizm), wodę (hydrochromizm) oraz co najmniej dwa bodźce jednocześnie (multi-stimuli-chromizm) [66].



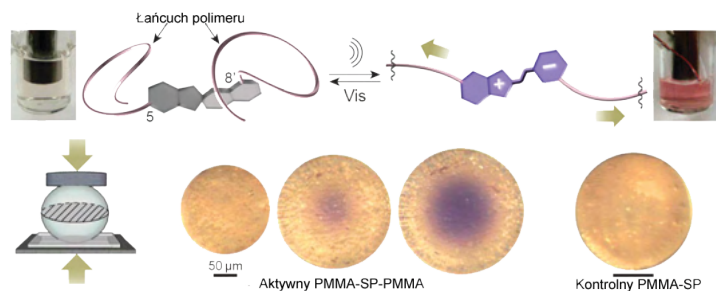
Rysunek 2.32: Różne rodzaje polimerów fotochromowych w zależności od sposobu przygotowania (przyłączenie chemiczne lub fizyczne) [66].

Polimery odpowiadające na bodźce lub tzw. „smart” polimery są w stanie zmieniać swoje właściwości fizyczne i/lub chemiczne po otrzymaniu zewnętrznego wyzwalacza (np. światła), co jest niezwykle przydatne podczas dostarczania leków, dla biosensorów czy samonaprawiających się materiałów [89].

Tabela 2.4: Rodzaje chromizmu występujące w popularnych grupach związków fotochromowych [66].

grupa związków fotochromowych	foto-	mechano-	elektro-	solwato-	kwaso-	hydro-	żelo-	jono-	piezo-	termo-	CO ₂ -
						-chromizm					
spiropiran	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*
spirooksazyna	*			*	*		*	*		*	
azobenzen	*		*	*	*					*	
diaryloeteny	*		*	*	*			*	*		
fulgid	*			*							
oksazolidyna	*			*	*	*					
oksazyna	*			*	*	*					

Gdy fragment łańcucha polimeru jest przyczepiony do dwóch różnych pierścieni spiropiranu (tzn. indolinu i chromenu), proces izomeryzacji wpływa na całą strukturę polimeru, a zatem również na jego właściwości makroskopowe. Wówczas możliwe jest zadziaływanie siłą mechaniczną na polimer tak, aby wywołać izomeryzację spiropiranu (mechanochromizm) [5].



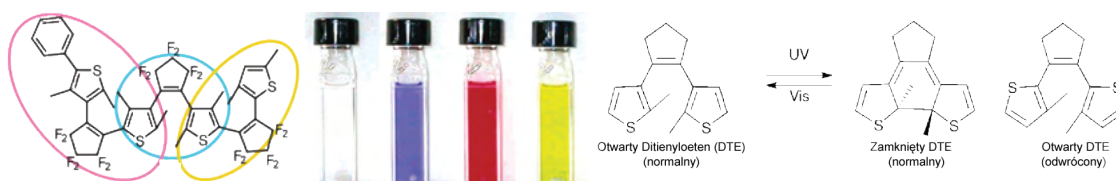
Rysunek 2.33: Spiropiran jako mechanofor; na górze: wpływ ultradźwięków (sonikacji) na barwę roztworu spiropiranu w polimerze; na dole: kolorymetryczna odpowiedź szklanego koralika wytworzonego z polimeru funkcjonalizowanego spiropiranem na ściskanie, koralik kontrolny wytworzony jest z monofunkcjonalizowanego spiropiranu [5].

2.4.1 Cząsteczkowe układy multifotochromowe

Umieszczanie więcej niż jednej struktury fotochromowej w pojedynczym związku chemicznym ma duży potencjał, jeśli chodzi o możliwość gromadzenia danych, jednakże stanowi bardziej złożony proces. Podczas gdy związek fotochromowy daje dwa stany, które mogą

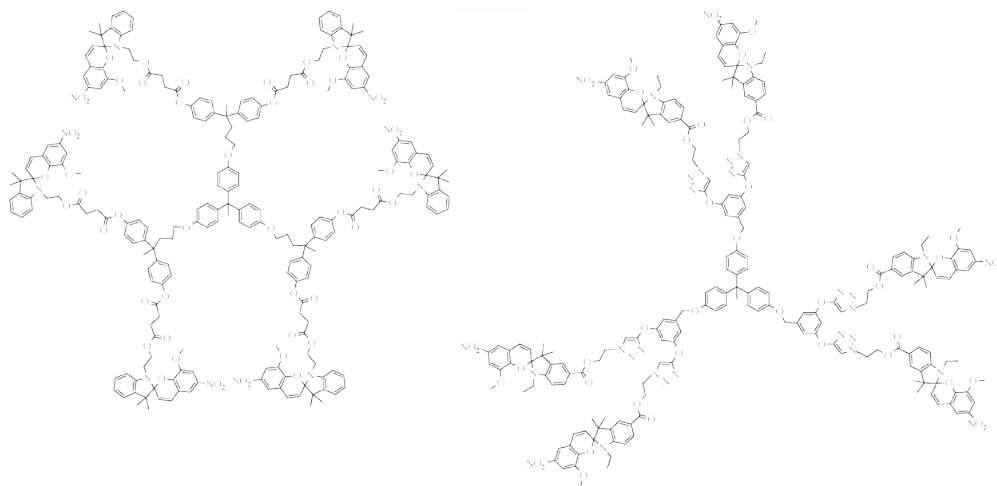
być postrzegane jako informacja WŁĄCZ/WYŁĄCZ (lub 1/0), multifotokromowe związki mogą dostarczać 2^n stanów (gdzie n oznacza liczbę związków fotokromowych) [68].

Największą trudnością podczas tworzenia takich struktur jest uzyskanie równowagi pomiędzy założonymi właściwościami a zachowaniem fotokromowym poszczególnych składowych przełącznika. Powiązania chemiczne sub-jednostek jest kluczowym elementem podczas projektowania tego typu układów, gdyż zastosowany łącznik określa długość połączenia i rozmiar przestrzeni, w jakiej możliwe jest oddziaływanie poszczególnych składowych. Każda jednostka może być „świadoma” stanu(-ów) fotokromowego(-ych) swojego (swoich) sąsiada(-ów) i działać jako „inteligentny” układ lub też jednostki mogą być od siebie odseparowane, a cały układ supramolekularny może działać na zasadzie sumy niezależnych i izolowanych przełączników [68].



Rysunek 2.34: Przykład związku multifotokromowego złożonego z trzech jednostek DTE (ditienuoetenu) i zmiana jego zabarwienia spowodowana zamknięciem pierścienia pojedynczego DTE (w prawej części rysunku przedstawiono schemat izomeryzacji DTE) [68].

Pełny fotokromizm w multifotokromowych układach oznacza, że wszystkie możliwe stany n mogą być osiągnięte, co oznacza, że jeśli w układzie są dwie różne jednostki fotoaktywne a i b (każda z nich posiada dwa możliwe stany 1 i 2), można utworzyć cztery różne izomery ($a1b1$, $a1b2$, $a2b1$ oraz $a2b2$). Jednakże, jeśli układ jest symetryczny i zawiera dwie jednakowe jednostki, zamiast czterech izomerów powstaną trzy ($a1a1$, $a1a2$ oraz $a2a2$) [68].



Rysunek 2.35: Przykłady dendrymerów ze spiropiraniem [68].

Spiropirany mogą zostać umieszczone w dendrymerach, tworząc **multimery związków fotokromowych** zawierające zwykle trzy lub sześć cząsteczek SP, co znacząco poprawia stabilność MC w stosunku do polimerów zawierających ten sam związek fotokromowy. Większość multimerów jest wysoce symetrycznymi strukturami i posiadają elektronowo niesprężone jednostki, co służy zwiększeniu odpowiedzi fotokromowej w stosunku do monomeru oraz ograniczeniu możliwych rozróżnialnych stanów do dwóch nawet w heksamerach [68].



Część eksperymentalna

3	Spiropirany w foliach	55
	DANE TECHNICZNE	
3.1	Badania dla proszków spiropiranów	
3.2	Badania dla kompozytów polimerowych ze spiopir- ranami	
4	Krystalizacja	103
4.1	Metody krystalizacji	
4.2	Wnioski z badań wstępnych dla pochodnych 1- naftolu	
4.3	Krystalizacja spiropiranów	



3. Spiropirany w foliach

Wielkie rzeczy nie powstają w wyniku impulsu,
a w wyniku poskładania małych rzeczy
w jedną całość

Vincent van Gogh

Część eksperymentalną można rozdzielić na trzy etapy: 1) przygotowanie folii polimerowych ze spiropiraniem, 2) pomiary wybranych właściwości wytworzonych materiałów polimerowych i proszków ze szczególnym zwróceniem uwagi na ich potencjał w obszarze optyki nieliniowej oraz 3) próby krystalizacji obu form spiropiranów.

Badania w obszarze optyki nieliniowej (a konkretnie poszukiwanie materiałów o dużych wartościach podatności nieliniowo-optycznych) wciąż stanowią niezwykle interesujący nurt badań, gdyż to właśnie optyka nieliniowa stwarza szansę kontroli światła (fotony są nieoddziałującymi bozonami) za pomocą światła [90]. Fotonika nowej generacji opiera się na układach bezkablowych, łatwo rekonfigurowalnych, które są zasilane solitonycznymi wiązkami samoczynnie uwięzionego światła oraz jego oddziaływań natury korpuskularnej. Rozwój takich rozwiązań jest ograniczony brakiem materiałów, które efektywnie mogłyby przechowywać w sposób odwracalny fale nieliniowo-optyczne konkretnego typu. Pojawiła się koncepcja wykorzystania do tego celu spiropiranów [91].

Niestety na ogół wysoce efektywnymi materiałami do optyki nieliniowej okazują się być materiały polikrystaliczne, które w dużym stopniu rozpraszają światło, co utrudnia ich praktyczne wykorzystanie; tworzenie monokryształów o odpowiednich rozmiarach i czystości jest z kolei niezwykle pracochłonne i kosztowne. Stąd też zaproponowano, aby cząsteczki o przydatnych właściwościach (w tym właściwościach NLO) umieszczać w różnego rodzaju matrycach [90]. Tu pojawia się kolejny problem, jeśli chodzi o zastosowanie związków fotochromowych. W roztworze fotochemiczna konwersja pomiędzy SP i MC przebiega bardzo szybko. Dla przykładu [90] w wodzie przejście SP-MC trwa 1.6 ps, a przejście odwrotne nieco ponad dziesięć razy dłużej. Natomiast w ciele stałym ze względu na zawady steryczne spowodowane ograniczoną ruchliwością cząsteczek pro-

cesy fotoizomeryzacji są znacznie spowolnione. Jak wskazano w [92] spiropiran poddany fotoizomeryzacji uległ konwersji w ciągu 300 s (w temperaturze 70°C; przy niższej temperaturze proces trwał znacznie dłużej), widać zatem ponad bilionowe opóźnienie zajścia przemiany w ciele stałym (polimerze) w stosunku do roztworu.

Głównym zadaniem badawczym dla tej części pracy jest wobec tego dobranie takiej matrycy (i wzajemnych stężeń substancji), aby zachować możliwość zachodzenia zjawiska fotochromizmu przy jednoczesnej maksymalizacji oczekiwanych właściwości materiału, tj. jego trwałości oraz generowania możliwie dużego sygnału NLO. Zastosowanie matrycy indukuje w związku z tym powstanie wielu pytań, na które odpowiedzi mogą być znalezione jedynie po wykonaniu szeregu badań, m.in.: rejestracji widm absorpcyjnych, oscylacyjnych, pomiarach SEM, generowania efektów nieliniowo-optycznych. Zaplanowano badania porównawcze dla kilku matryc (oraz rozpuszczalników) w celu ustalenia zależności pomiędzy uzyskiwanymi wynikami a rodzajem i polarnością substratów.

Jak zauważono w [93] oraz [94], mikrostruktura tworzonych folii ma fundamentalne znaczenie dla projektowania organicznych materiałów do elektroniki, które stały się nieodzownym elementem nowoczesnych technologii i świata komercyjnego [95]. Właściwości optoelektroniczne tych materiałów zależą bowiem od ich struktur supramolekularnych, jak również od obecności obszarów amorficznych, nieuporządkowania, polimorfizmu oraz anizotropii strukturalnej. A zatem zrozumienie wpływu poszczególnych składowych decydujących o powstaniu danego materiału ma znaczenie zarówno fundamentalne, jak i praktyczne. Jak wykazano w [93], rozpuszczalnik wykorzystywany w metodzie drop cast ma istotny wpływ na strukturę, poziom uporządkowania oraz stopień orientacji w stosunku do podłoża. Jako przykład może posłużyć publikacja Dane i inni [93], w której pokazano, że folie wytworzone metodą spin cast przy wykorzystaniu rozpuszczalnika o wysokiej temperaturze wrzenia wykazały wyższy stopień uporządkowania strukturalnego i orientacji niż dla rozpuszczalników o niższej temperaturze wrzenia, a w przypadku metody drop cast zastosowanie chloroformu spowodowało wytworzenie płaszczyzn równoległych do podłoża, natomiast użycie dichlorometanu doprowadziło do powstania płaszczyzn ułożonych prostopadle do podłoża. Stąd też interesującym zagadnieniem jest porównanie kilku polimerów i rozpuszczalników w kontekście zmian ich właściwości.

W ramach tej części rozprawy wykonano następujące pomiary:

- DSC
- SEM
- widm Ramana i IR
- widm UV-VIS
- SHG i THG
- oraz podjęto próby uzyskania monokryształów obu izomerów spiropiranów.

Dotychczas opublikowane wyniki SEM dla spiropiranów dotyczą materiałów funkcjonalnych mających różnorodne zastosowania. Wykorzystywany jest w nich m.in. termochromizm spiropiranów [96], aby wytworzyć termochromowe polimery pozwalające na wyprodukowanie inteligentnych okien czy biologicznych sensorów. Najwięcej uwagi poświęca się pomiarom SEM materiałów służących jako sensory: pH [97], jonów trójwartościowych [98] czy też do poprawiania wydajności zjawiska fluorescencyjnego transferu energii rezonansu (z ang. *fluorescence resonance energy transfer* – FRET) [99, 100, 101]. Nie ma jednak żadnych prac badających kwestie bardziej fundamentalne – tego, jak zachowują się cząsteczki spiropiranu w zależności od stężenia matrycy polimerowej ani jaki wpływ na wygląd materiałów polimerowych ma sposób przygotowania próbek. Właśnie te aspekty zostały przeanalizowane w ramach pracy doktorskiej.

Spektroskopia wibracyjna dotycząca spiropiranów jest dość dokładnie opisana, a do-

tyczy głównie analizy poszczególnych związków chemicznych [102], jak i samego procesu izomeryzacji [103]. W przypadku pomiarów widm Ramana i IR konieczność ich przeprowadzenia jest związana z chęcią porównania wyników dla czystych substratów oraz kompozytów polimerowych, aby ustalić, w jakim stopniu nastąpiła zmiana składu w odniesieniu do proszków i czy da się rozstrzygnąć sposób połączenia spiropiranu z polimerem.

Dostępność w literaturze widm UV-Vis dla spiropiranów jest skutkiem różnych motywacji: chęci analizy fotochromizmu [104], zobrazowania wpływu pH roztworu, długości (i czasu) naświetlania na uzyskiwane rezultaty [105] oraz wykorzystania do zastosowań praktycznych tzn. wykrywania amin o różnej rzędowości [106]. Z kolei pomiary widm UV-Vis przeprowadzone w tym rozdziale pozwoliły zweryfikować zachodzenie zjawiska fotochromizmu dla próbek polimerowych, a także dały wgląd w prognozowanie optymalnego składu, dla którego występuje maksymalne wymuszenie obecności formy merocyjaniny. Dzięki rejestracji widm UV-Vis możliwa była ponadto detekcja obecności agregatów spiropiranów [107].

W literaturze sporo jest doniesień dotyczących pomiarów DSC dla spiropiranów (jak choćby [108, 105]), jednakże dotyczą one zazwyczaj proszków spiropiranów, a nie ich kompozytów polimerowych. Pomiary wykonane na potrzeby niniejszej pracy zostały przeprowadzone dla czystej folii polimerowej, czystych proszków SP oraz różnych folii SP-polimer; badania pozwoliły wzbogacić wiedzę na temat właściwości fizycznych próbek (temperatura topnienia, rozkładu, przejścia szklistego), a na tej podstawie ustalić pożądane składy i wzajemne stosunki substratów oraz dać wgląd w charakter połączeń cząsteczek spiropiranu z matrycą.

Najważniejszy element pracy doktorskiej stanowią wyniki pomiarów właściwości nieliniowo optycznych. Dane literaturowe wskazują, że spiropirany zaliczają się do obiekcyjnych związków chemicznych pod względem ich zastosowań w optyce nieliniowej. Istotnie, na przestrzeni lat pojawiło się wiele prac dotyczących spiropiranów (wyników badań teoretycznych i eksperymentalnych jak np. [109, 110], głównie dzięki budowie merocyjaniny, która posiada układ sprzężonych wiązań π i wobec tego powinna generować znacznie większe efekty NLO niż forma zamknięta spiropiranu [111, 112]. Co szczególnie ciekawe, opublikowane zostały pomiary drugiej harmonicznej dla spiropiranu w jego obu formach izomeryzacyjnych [6], jednakże brak jest dokładnej analizy dla wyników pomiarów generowania trzeciej harmonicznej. W niniejszej pracy dokonano porównania wyników SHG dla folii, roztworów i proszków, a także wykonane zostały analogiczne pomiary THG dla tych różnorodnych próbek.

Ostatnią składową części eksperymentalnej stanowi krystalizacja obu form spiropiranów. Spośród wielu metod krystalizacji wybrano cztery techniki: powolne odparowanie, powolne schładzanie, dyfuzja par oraz dyfuzja ciecz-ciecz [113]. Jak zostanie wspomniane przy okazji opisu części teoretycznej, istnieje potrzeba krystalizacji dwóch spośród czterech analizowanych spiropiranów; sukces w krystalizacji wzbogaciłby bazy krystalograficzne o nowe związki chemiczne oraz pozwoliłby na lepsze ocenienie skuteczności metod obliczeniowych w odtwarzaniu geometrii cząsteczek spiropiranów.

Ze względu na duże koszty zakupu spiropiranu oraz jego niewielkie ilości, zdecydowano się najpierw na badania wstępne (ich opis znajduje się na str. 193) poświęcone nieco mniejszym związkom organicznym – wybrane zostały 4-metoksy-1-naftol oraz 5-amino-1-naftol – w celu opracowania najlepszej metody uzyskiwania monokryształów. Testowano różne warianty temperatur i rozpuszczalników, stosowanie sączenia roztworów lub jego braku, badano także wpływ stopnia przykrycia parujących roztworów na otrzymywane rezultaty. Na ich podstawie przeprowadzono krystalizacje obu spiropiranów.

Prace eksperymentalne poświęcone są dwóm spiropiranom umieszczonym w matrycach polimerowych w postaci folii uzyskanych metodami solution castu oraz lekko zmodyfikowaną metodą solution castu, co powinno pozwolić uzyskać możliwie dużą jednorodność folii, w przeciwieństwie do metod wykorzystujących roztwory polimerów aplikowanych na podłożu metodami spin-on lub spray-on, a następnie poddanych funkcjonalizacji dopiero w późniejszym etapie (jak np. ink-jet printing) [95]. W niniejszym rozdziale badano te same cząsteczki (i polimery), które przedstawiono na str. 15 i które badano teoretycznie w części obliczeniowej (na str. 115), tzn. są nimi SP1 i SP2 (wraz z ich formami otwartymi), a także PVA, PS oraz PMMA. Dane techniczne¹ dotyczące używanej aparatury oraz kluczowych odczynników chemicznych znajdują się poniżej.

¹Wszystkie pomiary wykonano osobiście za wyjątkiem pomiarów wykonanych w Cluj Napoca.

DANE TECHNICZNE

	Szczegóły
proszki SP	zakupione z Sigma-Aldrich; czystość: SP1 – 98%, SP2 – 97%; użyte do dalszych badań bez dodatkowego oczyszczania
polimery	zakupione z Sigma-Aldrich; użyte do dalszych badań bez dodatkowego oczyszczania; PVA – proszek, średnia masa cząsteczkowa 89,000-98,000, 99+% hydrolized, PS – pastylki lub koraliki, średnia masa cząsteczkowa 35,000, PMMA – średnia masa cząsteczkowa 350,000
DSC	(UJD) NETZSCH TASC 414/3; tygielki aluminiowe; pomiar w atmosferze argonu (100 ml/min); szybkość grzania: zwykły pomiar – 10°C/min (do 400°C), szczególny przypadek – 0.1°C/min (do 75°C)
SEM	(UJD) TESCAN Vega-3 SBU, napięcie 3 kV, tryb wysokiej próżni, detekcja za pomocą elektronów wtórnych (SE)
widma Ramana	proszek SP1 (Uniwersytet Babes-Bolay w Cluj-Napoca): Bruker Vertex 55 , 100 skanów, rozdzielczość 4 cm ⁻¹ , moc lasera 50 mW proszek SP2 oraz folie (Politechnika Świętokrzyska): Nicolet Omega XR , low resolution, tryb micro, rozdzielczość 6-10 cm ⁻¹ , laser 532 nm, moc lasera 24 mW pomiary powierzchni (UJD): Renishaw InVia Quontor Raman Microscope, 1 skan, rozdzielczość 1.2 cm ⁻¹ , laser 830 nm, moc lasera: dla PMMA – 75%, dla SP1-33 – 2.5%, czas ekspozycji 1 s (dla folii 5 s), obiektyw: 50 pomiary temperaturowe dla SP1-33 (UJD): Renishaw InVia Quontor Raman Microscope, 1 skan, rozdzielczość 1.2 cm ⁻¹ , laser 830 nm, moc lasera 18.75%, czas ekspozycji 1 s, obiektyw: 50 FL; chłodzenie do -20°C, a następnie ogrzewano do 40°C z krokiem 1.0°C/min
widma IR	(Politechnika Częstochowska) Spektrometr FT-IR Perkin Elmer Spectrum Two z przystawką UATR do pomiarów proszków, detektor LiTaO ₃ , praca w temperaturze otoczenia, system optyczny z okienkami z z KBr, rozdzielczość 0.5 cm ⁻¹
widma UV-Vis	(Politechnika Częstochowska) Spektrofotometr JASCO V-770, pojedynczy monochromator, źródła światła: lampa deuterowa (190-350 nm), lampa halogenowa (330-2700 nm), detektor: fotopowielacz, komórka fotoprzewodząca PbS; dokładność ±0.3 nm, powtarzalność fali ±0.05 nm; pomiary wykonano względem pustej kuwety (PVA, PMMA)/płytki kwarcowej (PS)
SHG & THG	(Politechnika Częstochowska) pulsowy 8 ns laser Nd-YAG o długości fali 1064 nm z częstotliwością powtarzania 10 Hz firmy Spectra-Physics Lasers Indi 40 10 Hz, średnica wiązki laserowej ok. 8 mm, diafragma 2 mm, Tektronix MSO 3054 Mixed Signal Oscilloscop 500 MHz, 2.5GS/s, detektor germanowy THOR-LABS 200-1100 nm, fotopowielacz HAMAMATSU H9305-05 z filtrem 532 nm lub 355 nm; powierzchniowa gęstość mocy lasera: 5.5 (5 dla pomiarów wstępnych)/6 J/m ² (SHG/THG). Stosowano maksymalne wzmocnienie. Pomiary w trybie rozproszonym. Pomiary dla roztworów wykonano w kuwetach kwarcowych o drodze optycznej 5 mm, natomiast dla proszków w szkiełkach kwarcowych sklejonych ze sobą

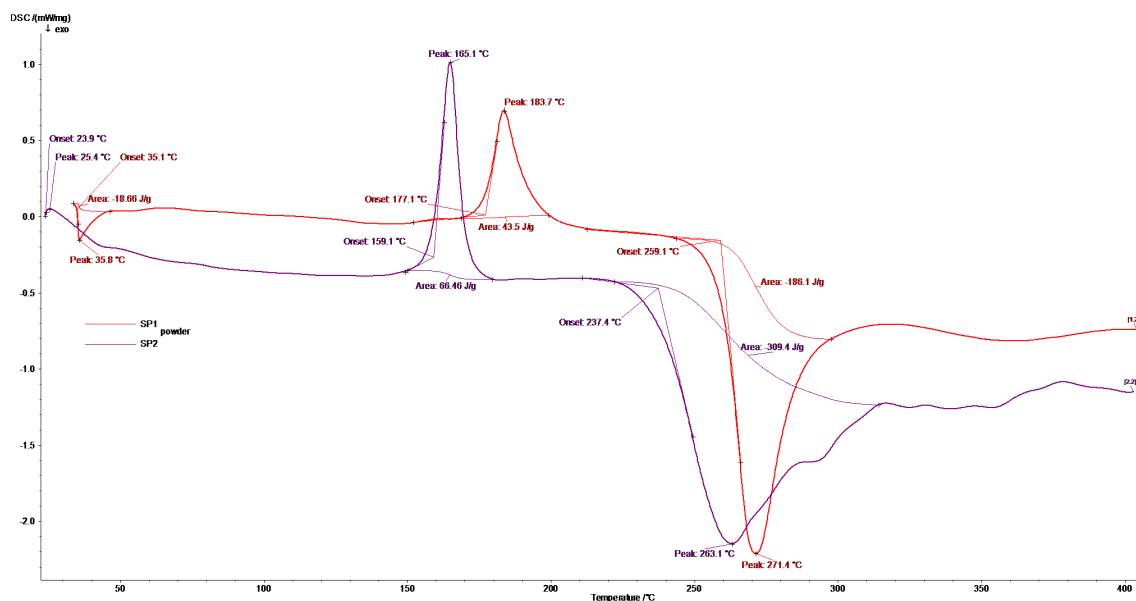
Ze względu na mnogość różnych czynników mogących mieć istotny wpływ na uzyskiwane rezultaty, postanowiono najpierw przebadać czyste proszki spiropiranów niedomieszkowane żadnymi dodatkami, co powinno znacząco ułatwić analizę uzyskanych wyników dla folii polimerowych.

3.1 Badania dla proszków spiropiranów

Dla proszków zaplanowano podstawowe badania: pomiary DSC oraz IR/Ramana. Ponadto wykonano pomiary właściwości NLO – ich opis znajduje się jednak w sekcji 3.2.6 ze względu na integralność analizy uzyskanych rezultatów.

3.1.1 Pomiary DSC

Do oceny stabilności badanych związków chemicznych, zostały wykonane pomiary DSC². Aby wyeliminować możliwość zajścia reakcji z gazami atmosfery, przeprowadzono je w argonie dla temperatury maksymalnej wynoszącej 400°C (prędkość ogrzewania wynosiła 10°C/min). Wyższe temperatury nie miałyby uzasadnienia, gdyż spiropirany zaliczają się do związków organicznych, które na ogół rozkładają się w relatywnie niskich temperaturach, co potwierdzają przedstawione poniżej krzywe DSC.



Rysunek 3.1: Zestawienie rezultatów pomiarów DSC dla obu proszków spiropiranu dla temperatury maksymalnej 400°C.

W przypadku proszku SP1 krzywa DSC (czerwona krzywa na rys. 3.1) ma dość jednolity przebieg: uzyskano niewielki egzotermiczny pik, gdy temperatura wynosiła ok. 35°C – na pierwszy rzut oka można by go powiązać z izomeryzacją spiropiranu pomiędzy obiema formami, pomimo doniesień, iż proces izomeryzacji w ciele stałym – w przeciwieństwie do roztworów – jest możliwy tylko w wyjątkowych przypadkach [120]. Zgodnie z tą hipotezą, najprawdopodobniej wraz ze wzrostem temperatury następowało przekształcanie spiropiranu z formy zamkniętego pierścienia do różnych izomerów merocyjaniny niemal natychmiast ulegających relaksacji do najbardziej stabilnej formy otwartej, która dalej nie mogła już ulec przekształceniu do spiropiranu za względu na stale rosnącą temperaturę. Energia związana z obserwowanym tutaj procesem izomeryzacji (18.66 J/g) jest niższa niż wskazują dane literaturowe dotyczące termochromizmu (nieco bardziej rozbudowanych [121]) spiropiranów (9-27 kJ/mol [122], tj. ok. 27.9-83.8 J/g, przeliczając wprost te wartości na SP1 z uwzględnieniem masy cząsteczkowej SP1), jednakże należy mieć na uwadze, że podczas pomiaru DSC nie zaobserwowano piku endotermicznego związane go z otwarciem pierścienia, a jedynie zmiany izomerów merocyjaniny (energie aktywacji dla izomerów merocyjaniny są znacznie mniejsze niż energia aktywacji SP-MC, czego potwierdzeniem są wyniki obliczeń wzajemnych energii cząsteczek spiropiranów zaprezentowane na str. 128). Do ok. 180°C SP1 jest stabilny, a ok. 185°C pojawia się endotermiczny pik związany najprawdopodobniej ze zmianą stanu skupienia próbki ze stałego w ciekły (z jej stopieniem). Interpretacja ta jest zgodna wynikami zamieszczonymi w pracy [108], w której ustalono dla nieco innego spiropiranu, iż topnienie zachodzi w ok. 170-180°C.

²Więcej na temat podstaw DSC można znaleźć w [114, 115, 116, 117, 118, 119].

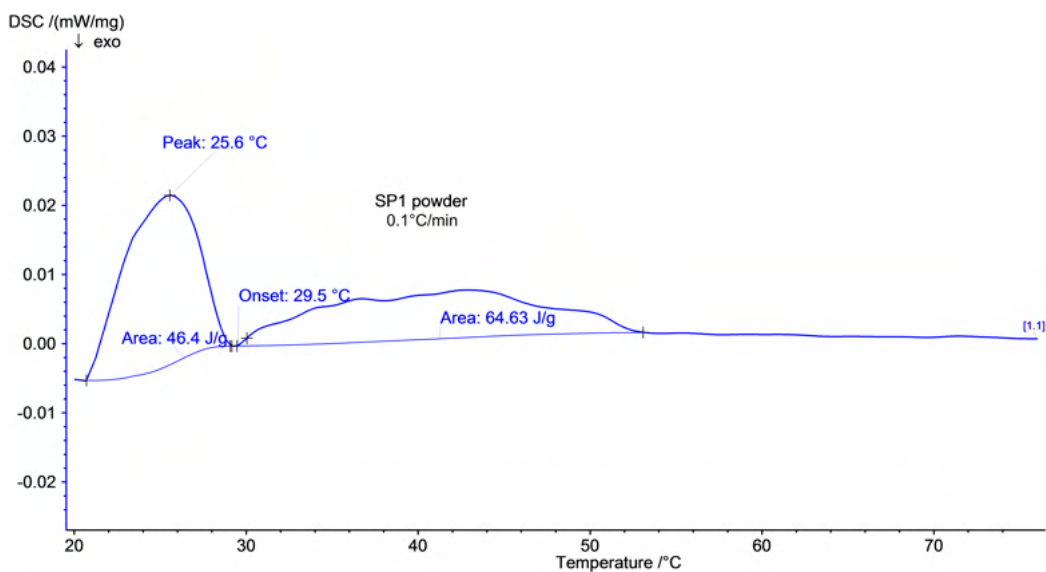
Przy ok. 260°C zaczyna się proces rozkładu tego związku chemicznego, o czym świadczy duży egzotermiczny pik mający maksimum dla ok. 271.5°C oraz następująca po nim zmiana linii bazowej [123, 124]. Uzyskana temperatura rozkładu jest zgodna z danymi literaturowymi dla innego spiropiranu [105], który ulega rozkładowi w 249°C.

Krzywa DSC dla drugiego proszku spiropiranu – SP2 – została również przedstawiona na rys. 3.1, jako krzywa fioletowa. W temperaturze bliskiej 160°C nastąpiło topienie próbki (w [125] odnotowano topnienie bardziej rozbudowanych spiropiranów nieco poniżej 170°C), a ok. 235°C jej rozkład, który ma zdecydowanie bardziej złożony charakter niż dla SP1, co widać w budowie tego piku stanowiącego złożenie kilku (co najmniej dwóch) procesów chemicznych.

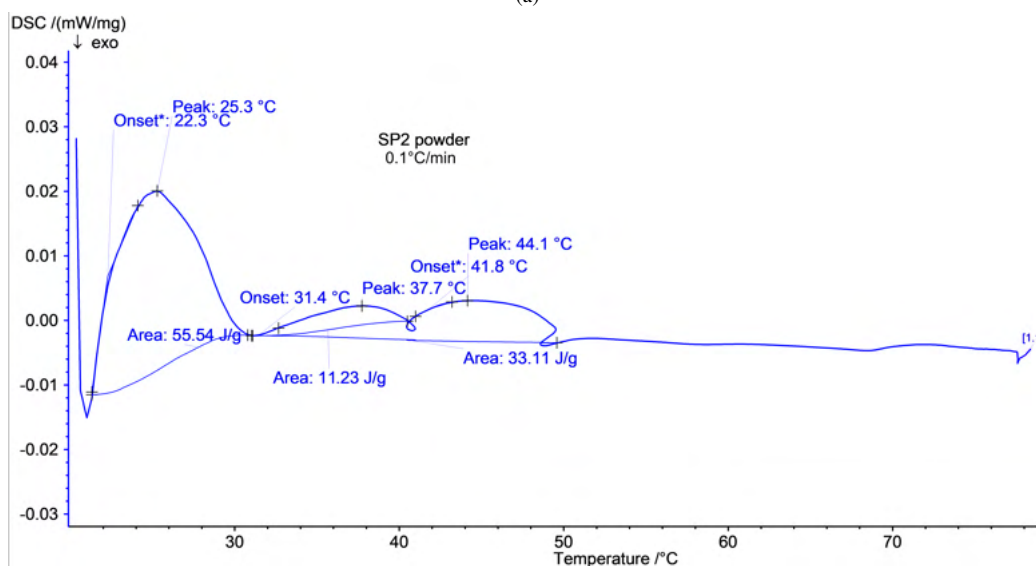
Dla obu badanych spiropiranów nie pojawił się pik egzotermiczny związany z kryształizacją powyżej 120°C [108] ani nie ujawniło się przejście szkliste ok. 44-58°C, które powinno być procesem substytucyjnym do krystalizacji [108, 126].

Trudno jednoznacznie określić, co rzeczywiście ma miejsce w zakresie poniżej 50°C. Najbardziej oczywistym przypuszczeniem jest zasugerowane wcześniej zachodzenie izomeryzacji SP-MC, gdyż roztwory spiropiranu już w temperaturze ok. 25°C zmieniają zabarwienie na mocniejsze. Należy jednak pamiętać, że reakcje zachodzą znacznie szybciej w roztworach niż w ciele stałym. Ze względu na brak przekonującego rozwiązania alternatywnego, rozważania zostaną poświęcone termochromowemu zachowaniu badanych proszków.

Aby zweryfikować istnienie piku zaklasyfikowanego jako związany z izomeryzacją, przeprowadzono dodatkowy pomiar DSC uwzględniający wzrost temperatury jedynie do 75°C ze stukrotnie mniejszą szybkością grzania dla obu proszków (rys. 3.2). Potwierdzono istnienie piku (a nawet kilku pików) poniżej 50°C dla obu spiropiranów. W wyniku powolnego ogrzewania proszków uzyskano każdorazowo stosunkowo duży pik endotermiczny, który miał miejsce między 20 a 30°C. Najprawdopodobniej w tym zakresie temperatur po dostarczeniu cząsteczkom spiropiranu energii niezbędnej do izomeryzacji, uległy one przekształceniu do stabilnej (gdyż nie zaobserwowano piku egzotermicznego związanego z wydzieleniem energii przy przejściu odwrotnym) formy merocyjaniny. Energia pochłonięta w tym procesie powinna być skorelowana z energią aktywacji przejścia SP-MC – uzyskana wartość 46.4 J/g dla SP1 faktycznie mieści się w zakresie ustalonym podczas badań termochromizmu (tzn. ok. 25.5-83.8 J/g [122] w przeliczeniu na badane tutaj spiropirany), dla SP2 wartość (55.54 J/g) również jest zgodna z danymi literaturowymi. W przypadku SP2 proces rozpoczął się wcześniej i trwa nieco dłużej, co potwierdza doniesienia literaturowe [11], iż istotne znaczenie dla stabilizacji merocyjaniny ma obecność podstawników określonego typu w konkretnych położeniach w cząsteczce. Obecność grupy metoksylowej z jednej strony spowodowała zatem łatwiejsze inicjowanie otwierania pierścienia piranu (zwiększając reaktywność cząsteczki), a z drugiej nieznacznie wydłużyła czas niezbędny na przekształcenie do fotoizomeru, co mogło wynikać z tworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych z udziałem tego podstawnika, utrudniając pełne rozwinięcie cząsteczki w formę merocyjaniny. Kolejne pasmo, znacznie szersze, również endotermiczne zakończone powrotem do linii bazowej może w myśl powyższego rozumowania być zaklasyfikowane jako powstanie innego izomeru (lub mieszaniny kilku izomerów, na co wskazują wyniki DSC dla SP2 w postaci sprzężenia dwóch pasm) merocyjaniny. Powyżej temperatury 50°C nie odnotowano dalszych zmian badanych materiałów.



(a)



(b)

Rysunek 3.2: Krzywe DSC dla pomiarów przeprowadzonych w atmosferze argonu dla temperatury maksymalnej 75°C z prędkością grzania 0.1°C/min: (a) dla proszku SP1; (b) dla proszku SP2.

Nie pojawiło się pasmo egzotermiczne obserwowane dla wcześniejszego pomiaru (do 400°C), co można wytłumaczyć w oparciu o szybkości grzania próbek – przy powolnym ogrzewaniu próbka ma znacznie więcej czasu na relaksację do stanu podstawowego dla danej temperatury, natomiast przy szybkim grzaniu izomeryzacja do kolejnych form MC następuje łatwiej, gdyż nie dochodzi do całkowitej relaksacji do formy o niższej energii.

Hipoteza ta wydaje się być wiarygodnym wytłumaczeniem obserwowanych pików, zwłaszcza w obliczu doniesień w [108] – że podczas badań DSC dla proszku spiropiranu następowała odwracalna zmiana zabarwienia proszku (czego dowodem są zdjęcia przedstawione jako Fig.2 we wspomnianej pracy) pod wpływem wzrostu temperatury, a następnie jego schładzania.

Innym potencjalnym wytłumaczeniem pojawienia się pików w tak niskiej temperaturze mogłoby być zmiana wymiarów kryształitów. Jak wykazano w [120], monokryształ (spiropiranu) ulega kurczeniu anizotropowemu ze spadkiem temperatury (znaleziony

współczynnik liniowego kurczenia się wzdłuż jednej z osi wyniósł 0.00016 K^{-1}). Tak więc podczas wzrostu temperatury mogłoby zajść rozszerzenie jednego z wymiarów kryształitu, co wiązałoby się z pochłonięciem energii, a więc pojawieniem się piku endotermicznego. To wytłumaczenie ma jednak tę istotną wadę, że powinno przebiegać przez cały okres ogrzewania proszku aż do momentu rozerwania kryształitu, co z kolei powinno doprowadzić do zniszczenia próbki. Natomiast jak dalej pokazano w [120]: podczas naświetlania monokryształu, w wyniku którego następuje zmiana zabarwienia wierzchniej warstwy, parametry komórki elementarnej nie ulegają zmianie, tzn. nie zmieniają się położenia pików dyfrakcyjnych, a jedynie może nastąpić zmiana w ich intensywnościach powiązana z fotoprzejściami z jednej formy spiropiranu w drugą; w przypadku zrealizowanych tutaj pomiarów DSC nie stosowano wcześniejszego naświetlania proszków (tak więc wszelkie zmiany można wiązać jedynie z ogrzewaniem próbek), pomiar odbywał się w ciemności, a ponadto badaniom poddano polikryształity zamiast monokryształu.

3.1.2 Widma IR/Ramana

Na podstawie wzorów strukturalnych obu SP oraz w oparciu o dane literaturowe dotyczące drgań charakterystycznych grup dokonano analizy widm Ramana oraz widm w podczerwieni³ (rys. 3.3) zmierzonych dla obu proszków. Ich sumaryczne zestawienie przedstawiono w tabeli 3.1. Dla obu spiropiranów można wyróżnić następujące grupy drgań: grupy metylowe, pierścień indolowy (indolinowy), pierścień aromatyczny benzenowy (naftalenowy), cykliczny eter (dla części piranowej chromenu), grupa nitrowa. Dla SP2 ponadto jest obecna grupa metoksylova.

Drgania obu spiropiranów są do siebie bardzo podobne i są zgodne z danymi dla innego spiropiranu przedstawionymi w [102]. Na ogół różnią się nie więcej niż o 5 cm^{-1} , jednak już na początku analizy należy zaznaczyć, że pomiary widm Ramana wykonane zostały na różnych spektrometrach różniących się rozdzielczością (szczegóły można znaleźć na str. 59), zatem część pasm może nie być widoczna dla SP2.

Drgania CH dla grup CH_3 rozciągające znajdują się w zakresie $3000\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$ (w literaturze można znaleźć też zakres nieco powyżej 3000 cm^{-1} dla drgań CH w związkach aromatycznych [131]): asymetryczne $2975\text{--}2950 \text{ cm}^{-1}$ (SP1: $2978/2962 \text{ cm}^{-1}$ dla Ramana/IR, SP2 2973 cm^{-1} dla IR), symetryczne $2885\text{--}2865 \text{ cm}^{-1}$ (SP1 $2903/2867 \text{ cm}^{-1}$), natomiast drgania deformacyjne CH_3 w zakresie $1470\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$ (SP1: $1454, 1442/1488, 1467 \text{ cm}^{-1}$, SP2: $1479, 1440/1488, 1451 \text{ cm}^{-1}$). Drgania rozciągające Ar-CH_3 asymetryczne powinny znajdować się w zakresie $3000\text{--}2965 \text{ cm}^{-1}$ (SP1: $2978/2962 \text{ cm}^{-1}$, SP2: 2973 cm^{-1} dla IR), a symetryczne $2930\text{--}2920 \text{ cm}^{-1}$ (SP1: $2923/2925 \text{ cm}^{-1}$, SP2: 2930 cm^{-1} dla IR). Drgania deformacyjne asymetryczne dla CH_3 alifatycznych $1465\text{--}1440 \text{ cm}^{-1}$ (SP1: $1454, 1442/1488, 1467 \text{ cm}^{-1}$, SP2: $1479, 1440/1488, 1451 \text{ cm}^{-1}$); drgania symetryczne zaś powinny być zlokalizowane w zakresie $1390\text{--}1370 \text{ cm}^{-1}$ (SP1: 1363 cm^{-1} dla IR, SP2: $1390, 1360 \text{ cm}^{-1}$ dla IR). Drgania szkieletowe C-C alkanów rozciągające przy $1300\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$, w przypadku gdy brak jest atomu wodoru na centralnym atomie węgla (co ma miejsce dla badanych spiropiranów), wówczas ok. 1190 cm^{-1} (SP1: $1184/1183 \text{ cm}^{-1}$, SP2: $1193/1190 \text{ cm}^{-1}$), drgania kołyszące (z ang. 'rocking') $955\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$ (SP1: $951, 929/949, 914 \text{ cm}^{-1}$, SP2: $933/979, 929 \text{ cm}^{-1}$) oraz $320\text{--}250 \text{ cm}^{-1}$ [132, str. 50-53]. Nie znaleziono drgań rozciągających C-H dla podstawników utworzonych z alkanów przyłączonych do atomów innych niż węgiel, np. w aminach N-CH_3 drganie symetryczne CH_3 przy $2820\text{--}2760 \text{ cm}^{-1}$, w aromatycznych aminach N-CH_3 drganie symetryczne CH_3 $2820\text{--}2810 \text{ cm}^{-1}$, natomiast pojawiły się drgania deforma-

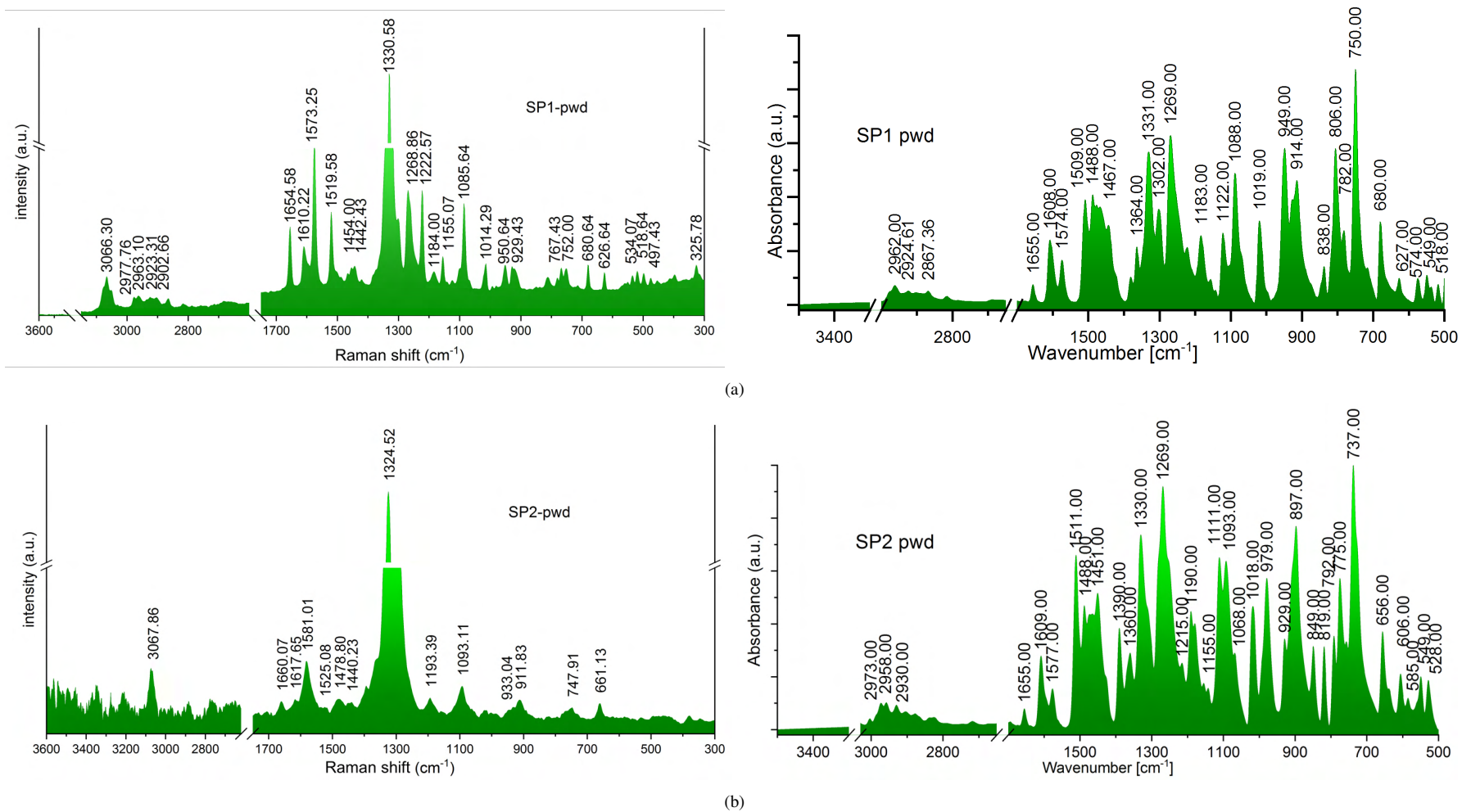
³Więcej informacji podstawowych na temat zasady działania spektrometrów oraz spektrometrii absorpcyjnej w [127, 128], spektroskopii Ramana w [129, 130].

cyjne N-CH₃ symetryczne 1440-1390 cm⁻¹ (SP1: 1442/1467 cm⁻¹, SP2: 1440/1451, 1390 cm⁻¹) [132, str. 56, 64].

Tabela 3.1: Analiza drgań (wyrażonych w cm⁻¹) poszczególnych grup obecnych w badanych proszkach SP1 i SP2 oparta na danych literaturowych; Ar – związki aromatyczne; bardziej szczegółowy opis znajduje się w tekście.

SP1		SP2		interpretacja drgań
Raman	IR	Raman	IR	
3066.30		3067.86		indol, Ar
2977.76	2962.00		2973.00	CH ₃ , Ar-CH ₃ , CH ₃ w N-CH ₃
2963.10			2958.00	CH ₃ , Ar-CH ₃ , CH ₃ w N-CH ₃
2923.31	2924.61		2930.00	CH ₃ , Ar-CH ₃ , CH ₃ w N-CH ₃
2902.66	2867.36			CH ₃ , CH ₃ w N-CH ₃
1654.58	1655.00	1660.07	1655.00	piroliny
1610.22	1608.00	1617.65	1609.00	piroliny, Ar, naftalen
1573.25	1574.00	1581.01	1577.00	pirole i indole, piroliny, Ar, Ar-NO ₂ , naftalen
1519.58	1509.00	1525.08	1511	pirole i indole, Ar, naftalen, Ar-NO ₂
1454	1488.00	1478.80	1488.00	CH ₃ , pirole i indole, indol, Ar
1442.43	1467.00	1440.23	1451.00	CH ₃ , pirole i indole, indol, Ar
			1390.00	pirole i indole, Ar-NO ₂ , N-CH ₃
	1364.00		1360.00	indol, Ar-NO ₂
1330.50	1331.00	1324.52	1330.00	indol, Ar-NO ₂
			1302.00	indol
1268.86	1269.00		1269.00	alkany, cykl. etery
1222.57			1215.00	alkany, cykl. etery
1184.00	1183.00	1193.39	1190.00	alkany, Ar, cykl. etery, Ar-NO ₂
1155.07	1122.00		1155.00	alkany, Ar, cykl. etery, Ar-NO ₂
			1111.00	alkany, indol, Ar-NO ₂ , cykl. etery, OCH ₃
1085.64	1088.00	1093.11	1093.00	alkany, Ar, cykl. etery, Ar-NO ₂
			1068.00	alkany, indol, Ar-NO ₂ , cykl. etery
1014.29	1019.00		1018.00	alkany, Ar, Ar-NO ₂ , cykl. etery
950.64	949.00		979.00	alkany, Ar-NO ₂
929.43	914.00	933.04	929.00	alkany, Ar-NO ₂
		911.83	897.00	alkany, Ar., cykl. etery, Ar-NO ₂ , OCH ₃
	838.00		849.00	alkany, Ar., cykl. etery, Ar-NO ₂
	806.00		819.00	alkany, Ar., cykl. etery
767.43	782.00		792.00	alkany, Ar, Ar-NO ₂
			775.00	alkany, Ar, Ar-NO ₂
752.00	750.00	747.91	737.00	alkany, Ar, Ar-NO ₂
680.64	680.00	661.13	656.00	alkany
626.64	627.00		606.00	alkany, Ar, naftalen
	574.00		585.00	Ar, NO ₂
534.07	549.00		549.00	Ar, NO ₂
518.64	518.00		528.00	Ar, NO ₂
497.43				Ar

Drgania rozciągające C=C oraz C=N pirolu i indolu mają miejsce w zakresie 1580-1390 cm⁻¹. Indole absorbują ok. 3480-3020 cm⁻¹ (SP1: 3066 cm⁻¹ dla Ramana, SP2: 3068 cm⁻¹ dla Ramana), ok. 1460 cm⁻¹ (SP1: 1454/1488 cm⁻¹, SP2: 1479/1488 cm⁻¹), 1420 cm⁻¹ (SP1: 1442/1467 cm⁻¹, SP2: 1440/1451 cm⁻¹) oraz 1350 cm⁻¹ (SP1: 1364 cm⁻¹ dla IR, SP2: 1360 cm⁻¹ dla IR). Z kolei piroliny mają pasmo 1660-1560 cm⁻¹ związane z drganiami rozciągającymi C=N (SP1: 1655, 1610, 1573/1655, 1608, 1574 cm⁻¹, SP2: 1660, 1618, 1581/1655, 1609, 1577 cm⁻¹) [132, str. 181].



Rysunek 3.3: Widma oscylacyjne zarejestrowane od 300/500 (Raman/IR) do 3600/3500 (Raman/IR) cm⁻¹ dla: (a) proszku SP1; (b) proszku SP2. Po lewej widmo Ramana, po prawej widmo w podczerwieni.

Dla związków aromatycznych z drganiami rozciągającymi C=C powiązane są piki w zakresie 1625-1430 cm^{-1} . Dla pierścieni sześciocłonowych pojawiają się dwa lub trzy pasma w tym regionie [-C=C- najczęściej 1625-1590 cm^{-1} (SP1: 1610/1608 cm^{-1} , SP2: 1618/1609 cm^{-1}), 1590-1575 cm^{-1} (SP1: 1573/1574 cm^{-1} , SP2: 1581/1577 cm^{-1}), 1525-1470 cm^{-1} (SP1: 1520, 1454/1509, 1488 cm^{-1} , SP2: 1525 1479/1511, 1488 cm^{-1}) – zwykle 1470 cm^{-1} dla akceptorów elektronów, a 1510 cm^{-1} dla donorów – oraz 1465-1430 cm^{-1} (SP1: 1442/1467 cm^{-1} , SP2: 1440/1451 cm^{-1})] jako drgania szkieletowe, gdy pierścień jest bardziej sprzężony (co ma miejsce w przypadku spiropiranów), pojawia się najsilniejsze pasmo ok. 1580 cm^{-1} (SP1: 1573/1574 cm^{-1} , 1581/1577 cm^{-1}). Drgania aromatyczne rozciągające =C-H 3105-3000 cm^{-1} (liczba pików maleje wraz ze wzrostem liczby podstawników). Natomiast drgania deformacyjne =C-H pozapłaszczyznowe dla monopodstawionych benzenów to piki w zakresie 900-860 cm^{-1} , 820-720 cm^{-1} , 710-670 cm^{-1} ; drgania deformacyjne dla związków aromatycznych to 560-415 cm^{-1} ; a wewnątrzpłaszczyznowe drgania deformacyjne 630-605 cm^{-1} (SP1: 627/627 cm^{-1} , SP2: 606 cm^{-1} dla IR); drgania =C-H w pierścieniach aromatycznych można znaleźć dla 1195-1165 cm^{-1} , 1175-1130 cm^{-1} , 1085-1050 cm^{-1} , 1040-1000 cm^{-1} , 1010-990 cm^{-1} [132, str. 160, 162-164]. Obecność pierścienia naftalenu można potwierdzić obecnością pasm w zakresie 1620-1580 cm^{-1} , 1550-1505 cm^{-1} , 645-620 cm^{-1} (SP1: 1573, 1520, 627/1574, 1509/627 cm^{-1} , SP2: 1581, 1525/1577, 1511, 606 cm^{-1}) związanych z drganiami C=C rozciągającymi wewnątrzpierścieniowymi [132, str. 166].

Cykliczne etery mają symetryczne drgania rozciągające 1270-1030 cm^{-1} ; w sześciocłonowych pierścieniach cyklicznych eterów asymetryczne rozciąganie COC występuje przy 1110-1090 cm^{-1} (SP1: 1086/1088 cm^{-1} , SP2: 1093/1093 cm^{-1}), a symetryczne 820-805 cm^{-1} (SP1: 806 cm^{-1} dla IR, SP2: 819 cm^{-1} dla IR) [132, str. 102].

W aromatycznych związkach nitrowych drgania rozciągające NO₂ są zlokalizowane w zakresie 1580-1485 cm^{-1} (asymetryczne), 1370-1315 cm^{-1} (symetryczne) (SP1: 1364 cm^{-1} dla IR, SP2: 1360 cm^{-1} dla IR)), drgania rozciągające CN 1180-865 cm^{-1} , drgania deformacyjne NO₂ 865-830 cm^{-1} , nie zawsze obecne drgania 790-690 cm^{-1} , drgania zginające wewnątrzpierścieniowe grupy NO₂ 590-500 cm^{-1} (SP1: 534, 519/574, 549, 518 cm^{-1} , SP2: 548, 528 cm^{-1} dla IR) [132, str. 191-192].

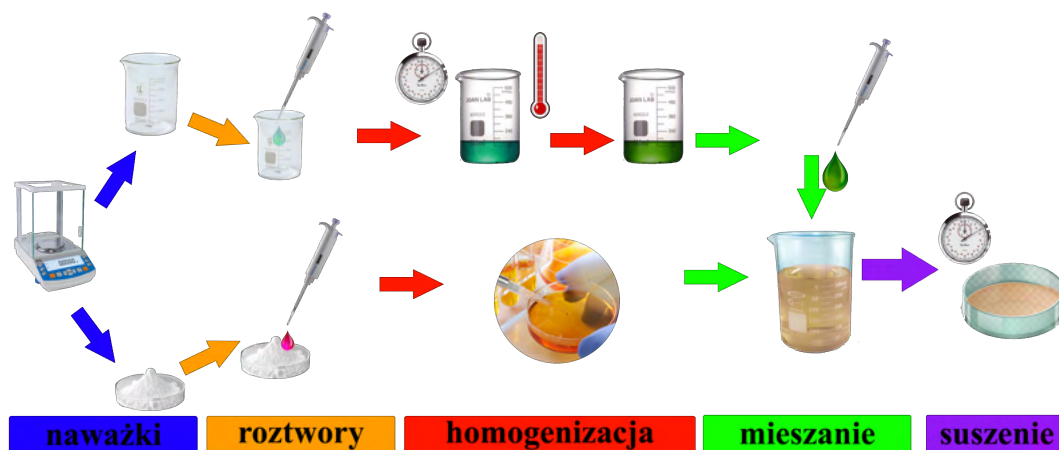
Drgania grupy metoksylowej – podstawnika, który odróżnia oba spiropirany – powinny być obecne ok. 1250 cm^{-1} (drgania C-O), 2850 cm^{-1} oraz 2920 cm^{-1} (drgania CH) [131]. Niestety drgania w tych zakresach są obecne dla obu proszków. Jedynymi drganiami obecnymi w SP2 a nieobecnymi w SP1 są drgania ok. 1390 cm^{-1} , 1302 cm^{-1} , 1111 cm^{-1} , 1068 cm^{-1} , 897 cm^{-1} , 775 cm^{-1} . Spośród nich drgania 897 cm^{-1} można zaklasyfikować jako rozciąganie C-O [131], z kolei drganie 1111 cm^{-1} jako zginanie pozapłaszczyznowe grupy metoksylowej [133].

Pikiem, którego nie udało się dopasować, jest drganie przy 326 cm^{-1} (Raman w SP1). Jedynym wskazaniem dotyczącym jego interpretacji jest adnotacja w [134], w której pojawił się bardzo podobny pik (zarówno pod względem położenia, jak i względnej intensywności), który został zaklasyfikowany jako pik powiązany z układem eksperymentalnym. Trudno jednak przesądzić, czy jest to właściwy trop.

3.2 Badania dla kompozytów polimerowych ze spiropiranami

Przygotowanie folii zostało schematycznie przedstawione na rys. 3.4. Każdorazowo składało się ono z pięciu faz: I – przygotowania naważek składników, II – dodania rozpuszczalnika/rozpuszczalników w celu sporządzenia roztworów, III – homogenizacji, tzn. doprowadzenia do klarowności roztworów poprzez odpowiednie warunki (temperaturę

i czas mieszania), IV – wymieszania obu składników i ewentualnego dodania czynnika je scalającego; V – wysuszenia folii. Folie wytwarzano zmodyfikowaną metodą drop-casting⁴ (PVA) przy zastosowaniu wody destylowanej i THF, oraz solution-casting⁵ (PS i PMMA) dla dwóch wariantów rozpuszczalników. Szczegóły zostaną przedstawione przy okazji opisu preparatyki próbek.



Rysunek 3.4: Schemat przygotowania próbek polimerowych.

Modyfikacja metody drop cast polegała na jednoczesnym umieszczeniu kilku ml roztworu na podłożu zamiast pojedynczych kropeł. W literaturze znana jest technika kropli wielokrotnych – *multiple-droplet drop-casting* (MDDC-alpha) [138], w której wyróżniono dwa tryby pracy: DoD (*drop-on-demand*, czyli kropla na żądanie) oraz CDT (*continuous droplet-train*, czyli w wolnym tłumaczeniu nieprzerwany ciąg kropeł); w CDT można modyfikować odstęp między kolejnymi kroplami. Można zatem uznać, że zastosowano wariant CDT z odstępem między kolejnymi kroplami dążącym do zera.

3.2.1 Preparatyka próbek polimerowych

Przed realizacją prac eksperymentalnych, należało podjąć decyzję dotyczącą wyboru rozpuszczalników, które posłużą do wytworzenia folii, jako że obie składowe folii występują w postaci ciała stałego (na ogół proszków). Optymalnym rozwiązaniem byłoby zastosowanie wspólnego rozpuszczalnika dla wszystkich badanych polimerów i spiropiranów; takie rozwiązanie nie jest możliwe, gdyż dane literaturowe dotyczące PVA wskazały na zastosowanie wody jako jedyne go rozpuszczalnika ([139]), natomiast PS oraz PMMA nie są rozpuszczalne w wodzie [140]. Dlatego też dla tych dwóch polimerów zdecydowano się na dwa rozpuszczalniki różniące się polarnościami, tzn. toluen oraz tetrahydrofuran, co dało możliwość zbadania zależności pomiędzy zastosowanym rozpuszczalnikiem a użytkowymi właściwościami materiału, kierując się wskazaniem literaturowymi, iż rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika⁶ istotnie wpływa na samoorganizację kompozytu [93].

⁴W metodzie tej ciecz zawierająca żądane składniki jest umieszczana na powierzchni i pozostawiona do odparowania rozpuszczalnika [135]. W drop-castingu dominującą rolę odgrywają oddziaływania polimer-rozpuszczalnik (w przeciwieństwie do większości procesów z udziałem roztworów, jak np. spin-coating, w których decydujące znaczenie ma kinetyka wysychania rozpuszczalnika), a które zapewniają wystarczająco dużo czasu do zajścia samoorganizacji – co umożliwia uzyskanie wysokiego uporządkowania [136].

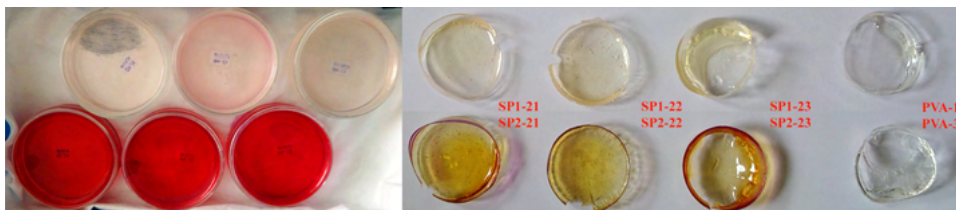
⁵Jest procesem niskotemperaturowym, który polega na rozpuszczeniu polimeru w rozpuszczalniku wodnym lub nie-mieszalnym z wodą a lotnym, a następnie wymieszaniu z fazą rozproszoną znajdującą się w tym samym rozpuszczalniku i pozostawieniu do odparowania tego rozpuszczalnika na płaskiej powierzchni [137].

⁶Użycie chloroformu lub THF powinno umożliwić uzyskanie warstw o najlepszych orientacjach wewnętrznej struktury [93]. Z kolei zastosowanie słabego rozpuszczalnika (jak toluen) powinno spowodować agregację oraz tworzenie

W przypadku zastosowanej tutaj metody tworzenia folii z naważek składników usunięta została konieczność posiadania wiedzy na temat gęstości, gdyż, znając dokładne masy, można przygotować równomolowe folie. Co więcej, ograniczone jest również ryzyko zmiany docelowego stężenia spiropiranu, ponieważ jedynym momentem możliwości zmiany zamierzonych proporcji jest moment przelewania polimeru do szalki ze spiropiraniem, jednakże, biorąc pod uwagę stosowane naważki, lepszym rozwiązaniem jest strata niewielkiej ilości proszku polimeru aniżeli SP.

Tabela 3.2: Szczegóły dotyczące preparatyki dla serii właściwej równomolowych folii polimerowych z PVA o ustalonych stosunkach molowych SP/polimer przygotowanych zgodnie z rys. 3.4; T_p – temperatura pokojowa.

Próbka	st.mol	Naważki		Roztwory	Homogenizacja polimeru	Mieszanie	Suszenie
		SP (g)	polimer (g)				
SP1-21	1:4	0.00100	1.1603	PVA: 15 ml H ₂ O SP: 0.5 ml THF	ok.75-80°C ok.1 h	+0.5 ml THF	T_p ok.1-2 tyg.
SP1-22	1:2	0.00201	1.1603			+2.0 ml THF	
SP1-23	1:8	0.00099	2.3205			+0.5 ml THF	
PVA-1			1.1602				
PVA-3			2.3204				
SP2-21	1:4	0.00108	1.1602			+0.5 ml THF	
SP2-22	1:2	0.00218	1.1602			+2.0 ml THF	
SP2-23	1:8	0.00109	2.3204			+0.5 ml THF	



Rysunek 3.5: Wygląd próbek SP-PVA po przygotowaniu (po lewej) oraz po wyschnięciu (po prawej).

W celu preparatyki folii z PVA, przygotowano naważki obu składników zgodnie z tabelą 3.2. PVA homogenizowano z wodą destylowaną w podwyższonej temperaturze, proszki spiropiranów zostały wykorzystane do przygotowania roztworów z THF. Roztwór polimeru przelano do szalki Petriego (wszystkie szalki Petriego stosowane do wykonania folii w ramach niniejszej pracy miały zbliżone rozmiary, tzn. średnicę wynoszącą ok. 44 mm), w której znajdował się spiropiran i 0.5 ml THF. Wymieszano składniki, a następnie dolano pozostałą część THF zgodnie z tabelą. Mieszaninę pozostawiono do wysuszenia w temperaturze pokojowej aż do uzyskania folii.

Folie z PVA przy najmniejszym stężeniu spiropiranu w mieszaninie (tzn. 1:8), jak również czyste polimery bez dodatku spiropiranów były najbardziej pofałdowane i miały niejednorodną grubość. Przy większym stosunku stężeniu spiropiranu w stosunku do stężenia materiału matrycy morfologia próbek uległa poprawie.

W przypadku preparatyki folii z PS zadanie to było nieco utrudnione, gdyż polimer ten występował w formie pastylek/koralików, w związku z tym trudno było odważyć oczekiwane naważki. Pojawiły się pewne nieścisłości, które ostatecznie nie przekroczyły 0.6% wartości oczekiwanej. Ponadto folii po wyschnięciu (ponad 2 tyg. w temperaturze pokojowej) nie dało się zdjąć z szalek Petriego, gdyż przypominały nie do końca przeschniętą folię – użycie szpatułki powodowało zmiany wyglądu i zabarwienia polimeru. W związku z tym polimery ponownie rozpuszczono z niewielką ilością rozpuszczalnika (1/2 ml dla mniejszego/większego stężenia matrycy) w lekko podwyższonej temperaturze (ok. 35°C), a

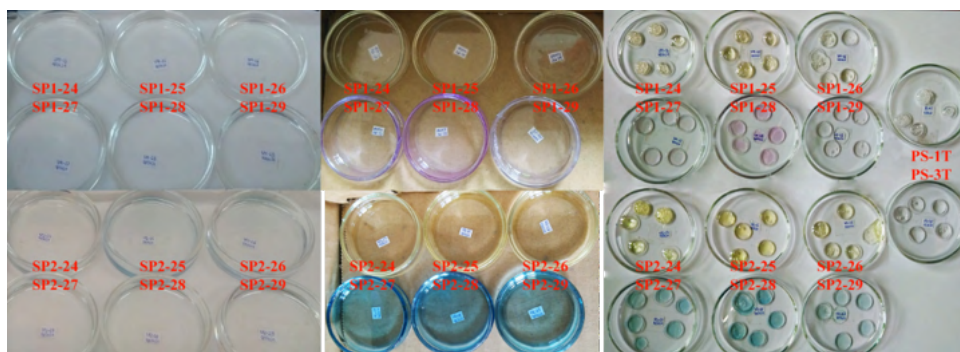
mikrokrystalitów ze względu na dominację oddziaływań polimer-polimer [136].

następnie naniesiono na cienką płytkę kwarcową do swobodnego wyschnięcia.

Preparatyka folii z PMMA przebiegała analogicznie do preparatyki folii z PVA, z tą różnicą, że zastosowano rozpuszczalniki jak dla folii z PS, tzn. THF lub toluen (w zależności od próbki, co wynika z tab. 3.4). Nie było konieczności nanoszenia folii na podłoże.

Tabela 3.3: Szczegóły dotyczące preparatyki dla równomolowych folii polimerowych z PS o ustalonych stosunkach molowych SP/polimer przygotowanych zgodnie z rys. 3.4; T_p – temperatura pokojowa.

Próbka	st.mol	Naważki		Roztwory	Homogenizacja polimeru	Mieszanie	Suszenie
		SP (g)	polimer (g)				
SP1-24	1:4	0.00099	0.4331	PS: 5 ml THF (SP-26 +2ml)	ok.40-50°C ok.0.5 h	+1 ml r-nik	T_p ok.1-2 tyg.
SP1-25	1:2	0.00200	0.4338				
SP1-26	1:8	0.00100	0.8683				
SP1-27	1:4	0.00099	0.4366	PS: 5 ml toluen	ok.40-75°C ok.0.5 h	+1 ml r-nik	
SP1-28	1:2	0.00200	0.4334				
SP1-29	1:8	0.00099	0.8687				
PS-1T			0.4367	5 ml THF	ok.30-50°C ok.0.5 h		
PS-3T			0.8664	7 ml THF			
SP2-24	1:4	0.00108	0.4336	PS: 5 ml THF (SP-26 +2ml)	ok.40-50°C ok.0.5 h	+1 ml r-nik	
SP2-25	1:2	0.00218	0.4355				
SP2-26	1:8	0.00109	0.8688				
SP2-27	1:4	0.00109	0.4366	PS: 5 ml toluen	ok.40-75°C ok.0.5 h	+1 ml r-nik	
SP2-28	1:2	0.00219	0.4366				
SP2-29	1:8	0.00109	0.8689				



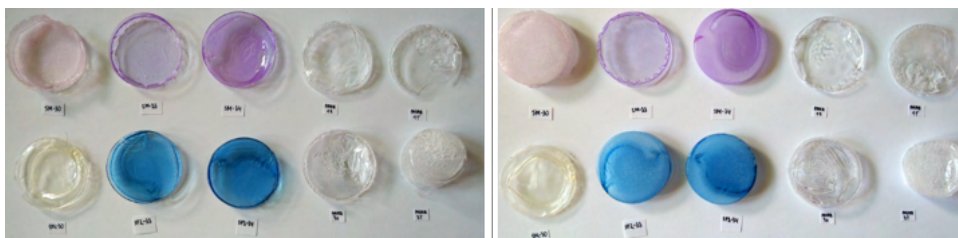
Rysunek 3.6: Wygląd próbek SP-PS po przygotowaniu (po lewej) i po wyschnięciu (środek). Koniecznym zabiegiem było naniesienie na podłoże (po prawej) – w tym przypadku płytki kwarcowe.

Otrzymane folie polimerowe różniły się znacząco pod względem wyglądu w zależności od zastosowanego polimeru: próbki z PS były najbardziej transparentne oraz gładkie (jedynie część próbek miała morfologie z zaschniętymi pęcherzykami gazów i wówczas były mniej przezroczyste, zwłaszcza czysty polimer – rys. 3.6; próbki te nie zostały poddane części badań), próbki z PVA były dość elastyczne, a ich grubość była największa na dnie (rys. 3.5), z kolei próbki z PMMA były twarde i kruche, z wierzchu transparentne, natomiast na dnie matowe (rys. 3.7). Dla części próbek z PMMA pojawiły się wtrącenia krystalitów prawdopodobnie pochodzących od polimeru (sądząc po ich zabarwieniu).

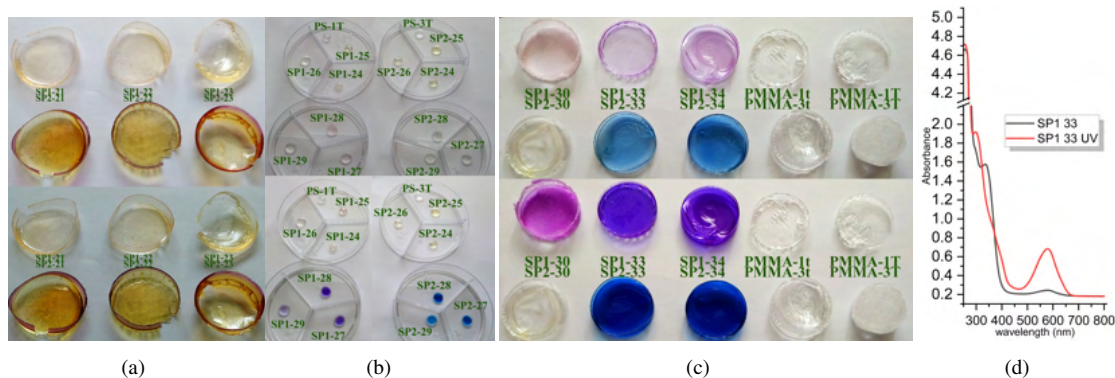
Wszystkie folie – zgodnie z przewidywaniami – były w stanie ulegać zjawisku fotochromizmu (i termochromizmu) również w postaci ciała stałego, co poświadcza rys. 3.8, na którym przedstawiono badane folie przed i po naświetlaniu ich promieniowaniem ultrafioletowym, a także przykładowe widmo UV-Vis dla jednej z próbek (SP1-33). Widać, że po jej naświetlaniu intensyfikuje (i lekko zmienia) się barwa, o czym świadczy pojawienie się w zakresie widzialnym pasma w widmie absorpcyjnym.

Tabela 3.4: Szczegóły dotyczące preparatyki dla równomolowych folii polimerowych z PMMA o ustalonych stosunkach molowych SP/polimer przygotowanych zgodnie z rys. 3.4; T_p – temperatura pokojowa.

Próbka	st.mol	Naważki		Roztwory	Homogenizacja polimeru	Mieszanie	Suszenie
		SP (g)	polimer (g)				
SP1-30	1:4	0.00101	1.4890	PMMA: 5 ml THF	ok.40-50°C	–	T_p ok.1-2 tyg.
SP1-31	1:2				ok.10-15 min	–	
SP1-32	1:8	0.00099	2.9781		–		
SP1-33	1:4	0.00100	1.4891	PMMA: 10 ml toluen	ok.60-80°C	–	
SP1-34	1:2	0.00199	1.4890		ok.15-20 min	–	
PMMA-1T			1.4891	5 ml THF	ok.30-50°C	–	
PMMA-3T			2.9780	7 ml THF	ok.0.5 h	–	
PMMA-1t				ml toluen		–	
SP2-30	1:4	0.00108	1.4890	PMMA: 5 ml THF	ok.40-50°C	–	
SP2-31	1:2	0.00218	1.4890		ok.1-15 min	–	
SP2-33	1:4	0.00109	1.4890	PMMA: 10 ml toluen	ok.60-80°C	–	
SP2-34	1:2	0.00218	1.4890		ok.15-20 min	–	



Rysunek 3.7: Wygląd próbek SP-PMMA po wyschnięciu: wierzch (po lewej) i spód (po prawej). Od lewej u góry: SP1-30, SP1-33, SP1-34, PMMA-1t, PMMA-1T. Od lewej na dole: SP2-30, SP2-33, SP2-34, PMMA-3t, PMMA-3T.



Rysunek 3.8: Folie SP-polimer przed (góra) i po (dół) naświetlaniu promieniowaniem UV przez 1 minutę: (a) dla SP-PVA; (b) dla SP-PS; (c) dla SP-PMMA. (d) Widmo UV-Vis dla przykładowej folii polimerowej przed i po naświetlaniu promieniowaniem UV.

Zależność pomiędzy wpływem promieniowania UV na zmianę widma absorpcyjnego, jak również zależność pomiędzy intensywnością zabarwienia folii a stężeniem związku fotochromowego najsilniej są widoczne dla próbek przygotowanych z użyciem toluenu; użycie THF powodowało delikatne zmiany zabarwienia – dla próbek nieoświetlanych UV w zasadzie trudno rozróżnić wizualnie od siebie próbki różniące się stężeniami, zwłaszcza dla folii w matrycy z PVA. Próbki, które sporządzono z wykorzystaniem THF mają podobne zabarwienie – od kremowego do lekko pomarańczowego – znacznie większe różnice zabarwienia widać, gdy użyto toluenu: folie mają zabarwienie od fioletowo-różowego do niebieskiego. Wyniki te wskazują na mniejszą istotność polarności użytego polimeru w stosunku do roli rozpuszczalnika spajającego obie składowe komponenty. Tak więc widać,

że użycie toluenu sprzyja rozróżnieniu obu form spiropiranu (po zadziałaniu odpowiednim czynnikiem) w przeciwieństwie do zastosowania bardziej polarnych rozpuszczalników. Zachowanie folii PVA można wiązać z wykorzystaniem bardzo polarnego rozpuszczalnika – wody. Ze względu na złożoność pracy, nie wykonano dodatkowych folii z wykorzystaniem rozpuszczalników o rosnących polarnościach, aby móc zweryfikować tę hipotezę.

3.2.2 Pomiary DSC folii polimerowych

Wykonano pomiary DSC dla wszystkich próbek folii z szybkością grzania $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Wyniki zgromadzono na rys. 3.9 (próbki w PVA), 3.10, 3.11 (folie w PS dla THF/toluenu), oraz 3.12 (folie w PMMA). Ich analiza zostanie przeprowadzona najpierw dla czystego polimeru, a następnie dla próbek ze spiropiranami.

PVA

Obie folie z PVA są do siebie podobne. Zgodnie z danymi literaturowymi, przejście szkliste dla PVA ma miejsce w 85°C , a topnienie w 230°C [13], natomiast dla badanych folii te procesy zachodzą odpowiednio w ok. 80°C i 260°C . Zwiększenie stężenia polimeru powoduje delikatne podwyższenie temperatury przejścia szklanego kosztem obniżenia temperatury topnienia (każdorazowo o 0.2°C). Pik egzotermiczny (ok. 230°C) mający miejsce po przejściu szklanym a tuż przed topnieniem można powiązać ze zmianami strukturalnymi polimeru w postaci tworzenia krystalitów. Powyżej 250°C następują zmiany endotermiczne (w pracy Yang i inni [141] przedstawiono kilka reakcji chemicznych zapoczątkowanych usunięciem wody) prowadzących ostatecznie do dekompozycji polimeru (termiczny rozkład następuje w temperaturze ok. 280°C [141]- 300°C [142]) – polimer, w którym użyto relatywnie więcej rozpuszczalnika, okazał się być nieco bardziej stabilny termicznie.

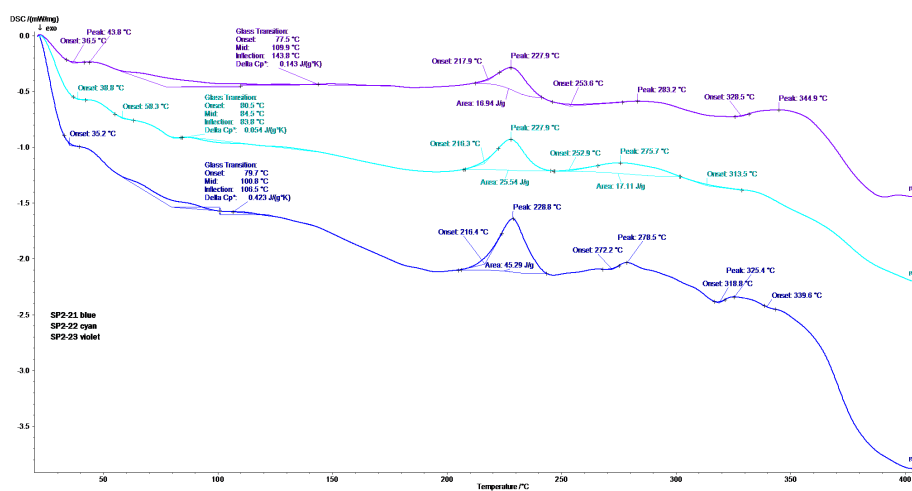
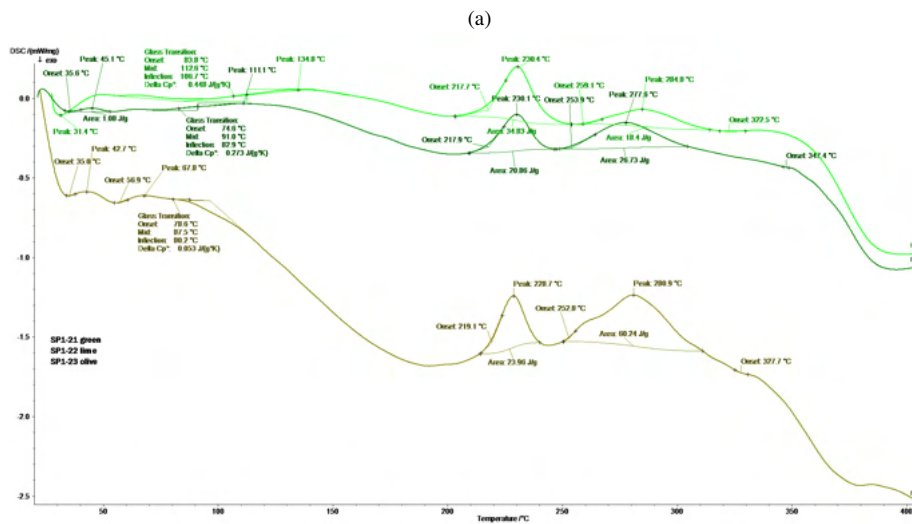
Dodanie SP spowodowało obniżenie temperatury przejścia szklanego dla stosunku SP:polimer 1:8 oraz 1:4, natomiast lekkie jej podwyższenie (dla SP1 nawet o 4°C), gdy stosunek ten wynosił 1:2. Na ogół obecność spiropiranu nie ma istotnego wpływu na zmiany temperatury topnienia polimeru; SP1 dla większych stężeń (1:4 oraz 1:2) minimalnie (o 1°) podwyższa temperaturę topnienia. Stosunek 1:4 sprzyja większej wytrzymałości termicznej, najgorzej pod tym względem wypada stosunek 1:2.

PS

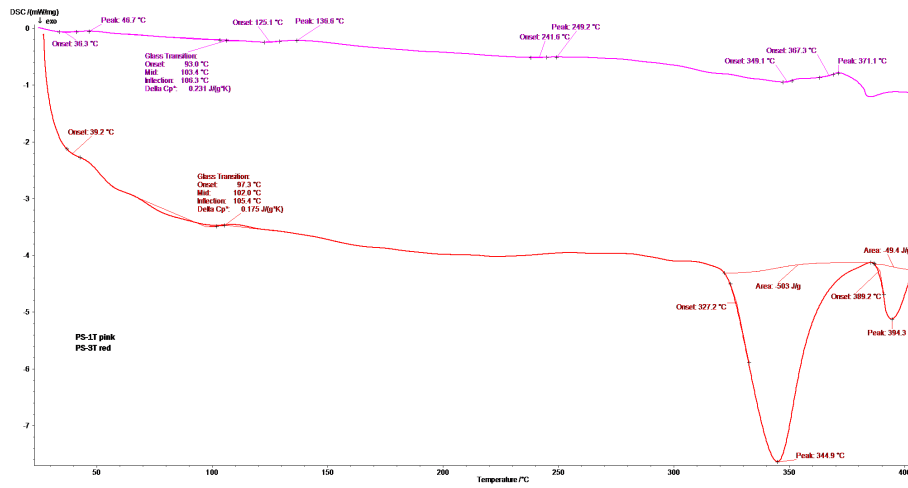
Folie z PS cechują się największą różnorodnością. Dokładnej analizie poddano próbki przygotowane z THF. Zwiększenie stężenia w przypadku czystego polimeru (rys. 3.10(a)) powoduje diametralne zmiany zachowania próbki tzn. pojawienie się dużego piku egzotermicznego w temperaturze 344°C , po nim mniejszego piku egzotermicznego; do 400°C nie zaobserwowano zmian endotermicznych wskazujących na rozkład próbki. Dla polimeru o większym udziale rozpuszczalnika niewielki pik pojawia się w temperaturze 367°C , ma charakter endotermiczny i można go wiązać z początkiem procesu rozkładu materiału. Pojawiające się zmiany mogą być tłumaczone jedynie zmianami struktury folii, dlatego też można uznać, że próbki z PS są stabilne do ok. 320°C . Zgodnie z literaturą [143] przejście szkliste dla PS zachodzi w temperaturze 98°C , co potwierdzają wyniki pomiarów dla czystych folii (zwłaszcza PS-3T).

Zachowanie folii z dodatkiem spiropiranów jest bliższe folii czystej o większym udziale polimeru w stosunku do rozpuszczalnika. Zwiększanie udziału spiropiranu na ogół (poza próbką SP2-25) powoduje podwyższenie temperatury przejścia szklanego, maksymalnie zwiększając ją o 15°C (SP1-24) w stosunku do czystej folii. Dla próbki SP2-25 odnotowano obniżenie temperatury przejścia szklanego o 8°C w odniesieniu do czystego PS. Stosunek 1:4 dał najwyższe wartości T_g . Próbki z SP1 są stabilne do ok. 290°C , z SP2 do ok. 250°C , z tym, iż próbka o stosunku 1:2 (SPx-25) dla SP1 okazała się być najmniej, a dla SP2

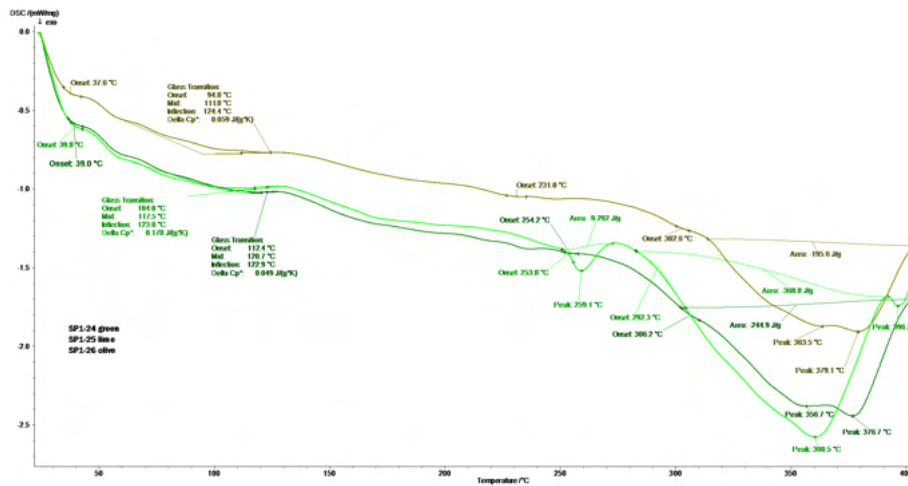
najbardziej stabilną.



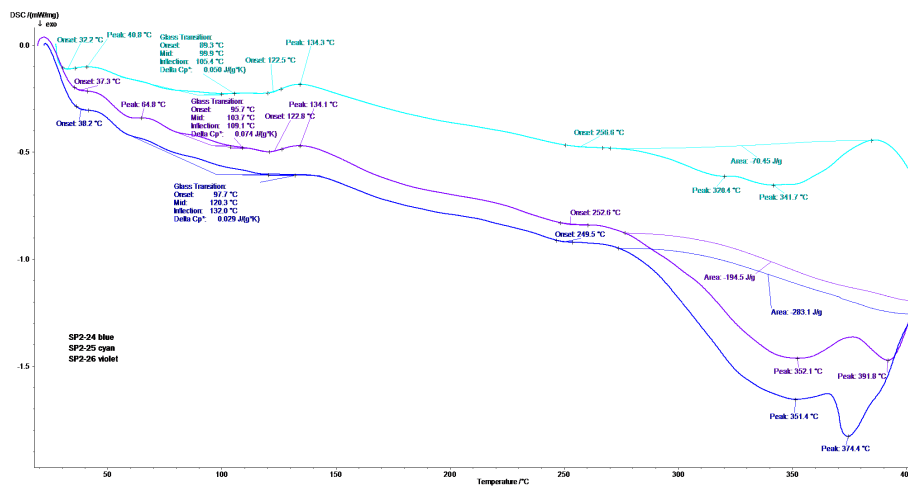
Rysunek 3.9: Krzywe DSC dla pomiarów przeprowadzonych w argonie: (a) dla PVA; (b) SP1; (c) SP2.



(a)

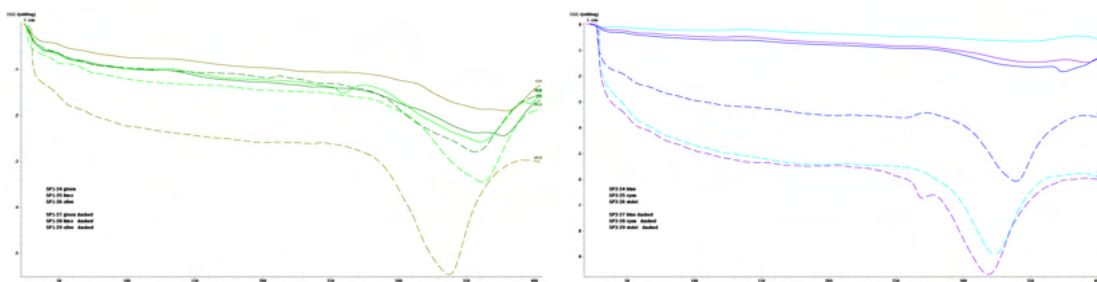


(b)



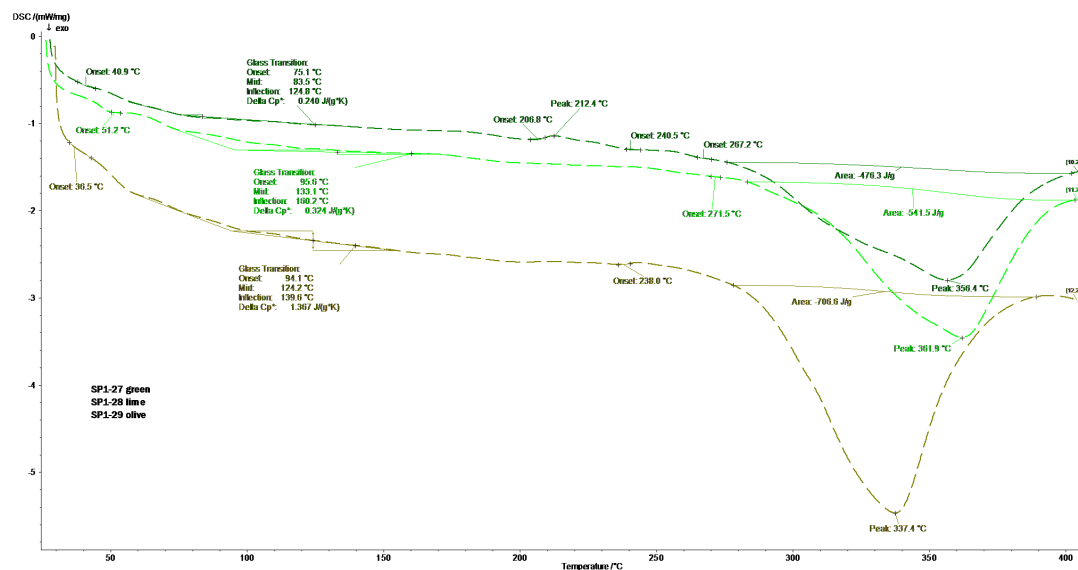
(c)

Rysunek 3.10: Krzywe DSC dla pomiarów przeprowadzonych w argonie przy wykorzystaniu THF jako rozpuszczalnika: (a) dla PS; (b) dla SP1; (b) dla SP2.

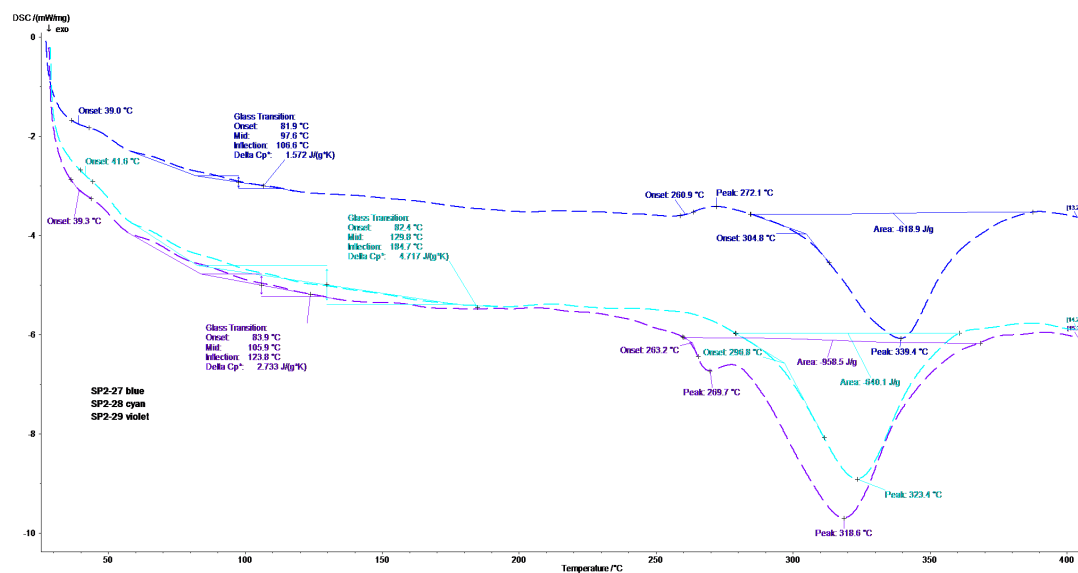


(a)

(b)

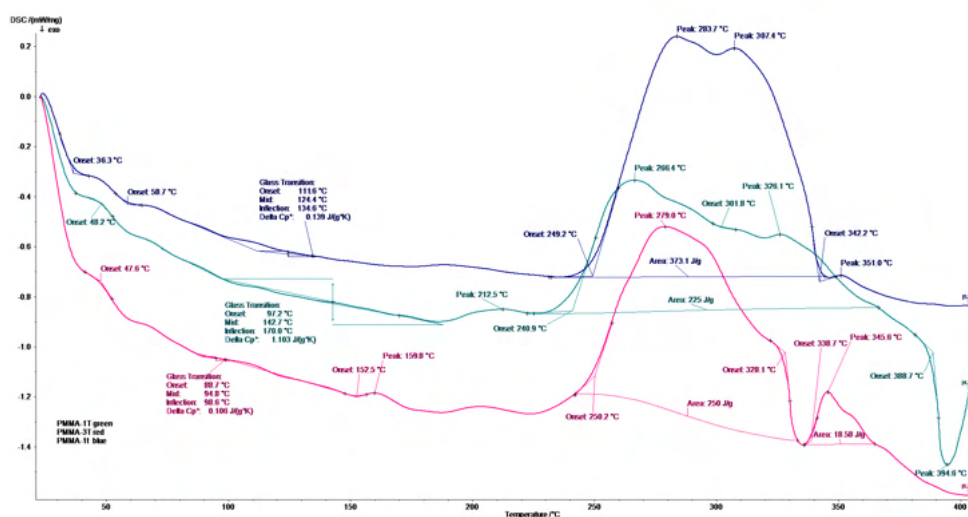


(c)

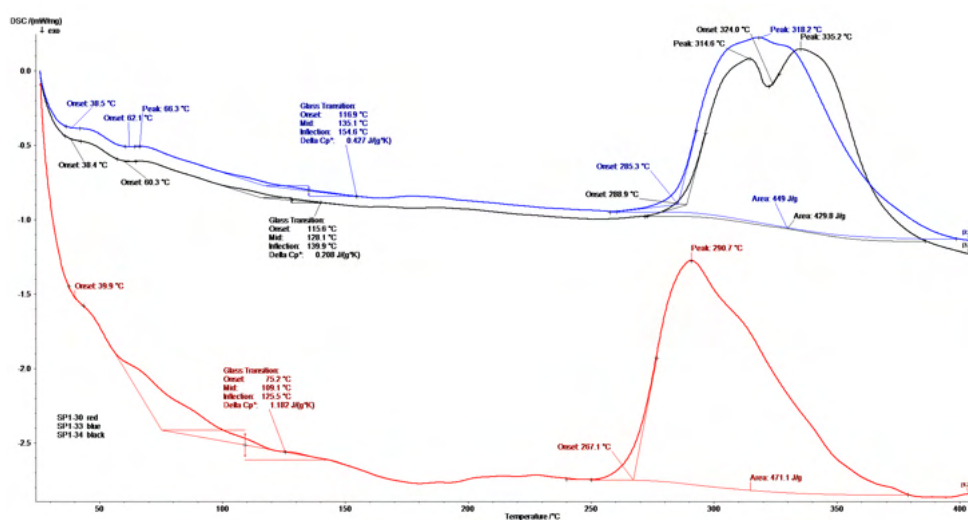


(d)

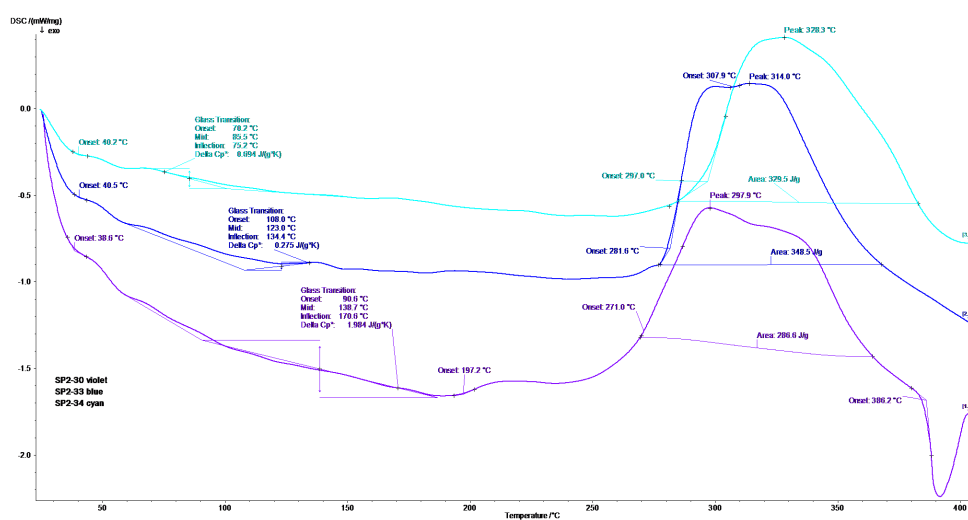
Rysunek 3.11: Krzywe DSC dla pomiarów przeprowadzonych w argonie dla folii w PS: (a) dla SP1 dla obu rozpuszczalników; (b) dla SP2 dla obu rozpuszczalników; (c) dla SP1 w toluenie; (d) dla SP2 w toluenie.



(a)



(b)



(c)

Rysunek 3.12: Krzywe DSC dla pomiarów przeprowadzonych w argonie dla folii w PMMA: (a) dla czystych folii; (b) dla SPI; (c) dla SP2.

Zmiana rozpuszczalnika z THF na toluen (rys. 3.11) nie powoduje powstania istotnych różnic jakościowych: próbki nadal zachowują się jak czysty polimer, choć pojawiają się drobne zmiany ilościowe, jeśli chodzi o istotne parametry decydujące o trwałości materiału. W przypadku przejścia szklistego następuje istotne obniżenie temperatury zachodzenia procesu: największą zmianę zaobserwowano dla SP1-27 (a więc próbki o stosunku masowym 1:4) – obniżenie temperatury o ponad 20°C w stosunku do czystego polimeru; pozostałe próbki również mają obniżone temperatury przejścia szklistego, ale zmiany nie są aż tak radykalne – dla SP1 wartości są bliskie wartości uzyskanej dla polimeru, natomiast dla SP2 są o 10°C niższe, ale utrzymują podobne wartości niezależnie od stężenia spiropiranu. Z kolei stabilność próbek z SP i toluenem na ogół (poza stężeniem 1:4 dla SP1) uległa polepszeniu w stosunku do próbek w THF (do ok. 240°C – największą trwałość wykazała każdorazowo folia o stężeniu 1:2).

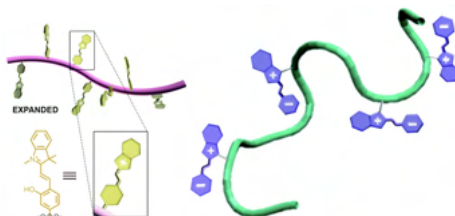
PMMA

Dla próbek czystego PMMA zbadano folie z THF oraz jedną próbkę (o średnim stężeniu) dla toluenu. Niezależnie od wyboru rozpuszczalnika folie mają podobny charakter (rys. 3.12(a)). Zwiększenie stężenia powoduje obniżenie temperatury przejścia szklistego o niemal 10°C , natomiast wykorzystanie rozpuszczalnika o wysokiej temperaturze wrzenia (toluen) powoduje wzrost T_g o ok. 15°C (porównując to samo stężenie polimeru); uzyskane wartości temperatur przejścia szklistego są w zakresie $89\text{--}112^{\circ}\text{C}$, a zatem średni wynik idealnie zgadza się z wartością literaturową (100°C [14]) dla PMMA. Nie pojawił się pik endotermiczny odpowiedzialny za topnienie, który powinien mieć miejsce ok. 160°C [25]. Dopiero w temperaturze ok. $240\text{--}250^{\circ}\text{C}$ pojawia się szeroki pik endotermiczny z maksimum (dwoma maksimumami) ok. $270\text{--}280^{\circ}\text{C}$ (oraz ok. $310\text{--}330^{\circ}\text{C}$) związany z rozkładem polimeru, który kończy się w temperaturach między $350\text{--}370^{\circ}\text{C}$ – próbki z THF są bardziej stabilne termicznie, co można tłumaczyć stabilizacją polimeru za pomocą wiązań wodorowych (co jest argumentem za większą stabilnością próbki o większym udziale rozpuszczalnika).

Folie z dodatkiem SP zachowują się bardzo podobnie do czystego polimeru, choć tutaj zaobserwowano tendencję odwrotną – to obecność toluenu lepiej wpływa na stabilność termiczną próbek w stosunku do THF (próbka SPx-30 zawiera THF, natomiast SPx-33 toluen). Każdorazowo próbka z toluenem wykazuje wyższą temperaturę przejścia szklistego (dla SP1 o 40°C , dla SP2 o niemal 20°C) oraz temperaturę endotermicznego pikę prowadzącego (dla obu SP niemal 20°C) do rozkładu w stosunku do czystego polimeru. Z kolei wzrost stężenia spiropiranu dla matrycy z toluenem powoduje obniżenie T_g , ale nieco wyższą temperaturę rozkładu.

Na podstawie przedstawionych powyżej krzywych DSC dla folii trudno jest znaleźć piki charakterystyczne dla proszków spiropiranów; krzywe DSC są zdominowane przez matryce polimerowe – nie jest to zachowanie odosobnione, gdyż podobne spostrzeżenia już znajdują się w literaturze [144]. Nawet przy największym stosunku molowym (1:2) nie ujawniają się właściwości charakterystyczne dla spiropiranów. Z punktu widzenia trwałości materiału jest to zachowanie wysoce pożądane, tym bardziej, że najważniejsza właściwość spiropiranów (fotochromizm) została zachowana. Można zatem przypuszczać, że doszło do chemicznego związania spiropiranu z matrycą polimerową, gdyż w przeciwnym razie (gdyby spiropiran był tylko „uwięziony” pomiędzy łańcuchami polimerowymi) powinny być widoczne przemiany charakterystyczne dla proszku spiropiranu. Sposób wiązania spiropiranu z polimerem musi być na tyle silny, że układ tworzy „nowy” związek chemiczny (w którym spiropiran nie występuje jako samodzielny byt), a na tyle elastyczny, że spiropiran może ulec izomeryzacji. Najprawdopodobniej (choć są to jedynie spekulacje)

spiropiran jest przyłączony do łańcucha polimerowego tylko w jednym miejscu, tak jak przedstawiono na rys. 3.13. Najnowsze doniesienia [144] wskazują, że możliwe jest także zachodzenie izomeryzacji, gdy spiropiran jest przyłączony dwoma podstawnikami, ale pod warunkiem, że posiada w swej strukturze dwa długie podstawniki, które następnie łączą się z polimerem.



Rysunek 3.13: Hipotetyczny sposób połączenia spiropiranu z matrycą. Miejsce przyłączenia spiropiranu jest przykładowe, również dobrze przyłączenie może nastąpić w miejsce podstawnika metylowego lub innego podstawnika [5].

Miejsce przyłączenia spiropiranu pozostaje nieustalone; może to być niemal dowolny podstawnik obecny w cząsteczce lub pierścieniu benzenowy (jedyne wyjątek stanowią atomy zaangażowane w proces izomeryzacji). W ten sposób drgania termiczne spowodowane wzrostem temperatury są przenoszone poprzez całą strukturę spiropiranu do łańcucha polimerowego, który ma większą wytrzymałość termiczną i tym samym w większym stopniu chroni spiropiran przed przemianami prowadzącymi do jego degradacji, a spiropiran może ulegać izomeryzacji dzięki wolnym przestrzeniom pomiędzy łańcuchami polimerowymi.

Pomiary DSC ujawniły zatem, że pod względem termicznym kompozyt polimerowy bez względu na rodzaj zastosowanej matrycy wpływają korzystnie na poprawę trwałości spiropiranów. Wpływ stężenia spiropiranów (zagęszczenie obecności cząsteczek SP przyłączonych do łańcuchów polimerowych) na trwałość materiału jest zależny od zastosowanego polimeru oraz rozpuszczalnika, co jest związane z przestrzennym rozmieszczeniem łańcuchów polimerowych z przyłączonymi cząsteczkami spiropiranów. Dla PVA i PMMA wzrost stężenia SP w stosunku do stężenia polimeru (wyższe stężenie SP) był najbardziej korzystnym rozwiązaniem, a zatem dla polimerów alifatycznych zagęszczenie przyłączonych cząsteczek spiropiranu stanowi optimum. Dla PS – posiadającego w swej strukturze pierścienie benzenowy – wyniki zależą od zastosowanego rozpuszczalnika: w THF najgorszym rozwiązaniem było maksymalne stężenie obu SP, a dla toluenu najniższe stężenie spiropiranów. Porównując wpływ obu rozpuszczalników widać, że zarówno dla PS jak i PMMA gorsze rezultaty trwałości uzyskano dla THF. Można by oczekiwać, że dla dość polarnego polimeru (PMMA) lepszym rozwiązaniem byłoby użycie polarnego rozpuszczalnika, gdyż powinno doprowadzić do lepszej stabilizacji w wyniku tworzenia wiązań wodorowych. Jednakże w pracy [145] wykazano, że to niepolarny rozpuszczalnik w większym stopniu przyczynia się do stabilizacji formy merocyjaniny, gdyż wówczas dochodzi do powstania wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego, podczas gdy zastosowanie polarnego rozpuszczalnika osłabia to oddziaływanie, spowalniając otwieranie pierścienia poprzez konkurencyjną fotoreakcję izomeryzacji E-Z wiązania $-N=CH$.

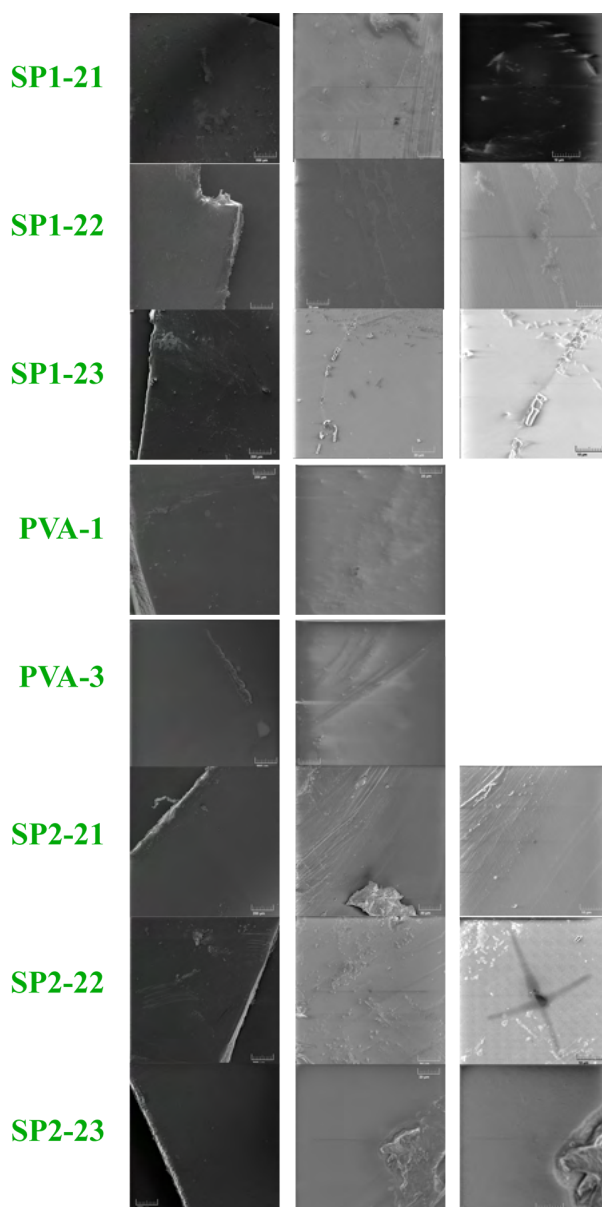
3.2.3 Pomiary SEM powierzchni kompozytów ze spiropiranami

Dla folii przeprowadzono pomiary SEM⁷ losowo wybranych fragmentów powierzchni, przy wykorzystaniu dwóch (trzech, gdy było to możliwe) powiększeń.

PVA

⁷Więcej na temat podstaw działania mikroskopu elektronowego oraz jego porównania z mikroskopem optycznym, a także budowy można znaleźć w [96, 97, 98, 146].

Folie z PVA dla czystego polimeru są jednolite i gładkie. Zwiększenie stężenia spowodowało większe ujednoczenie próbki (potwierdzając ogląd makroskopowy tych folii), co jest odwrotnością oczekiwań – spodziewano się, że zmniejszenie ilości rozpuszczalnika spowoduje trudności z rozpuszczeniem proszku i w konsekwencji powstaniem niejednorodności w wyglądzie zewnętrznym folii. Najwidoczniej zwiększanie liczby cząsteczek (oczywiście w ograniczonym zakresie) w danej objętości sprzyja stabilizacji i ich wzajemnej organizacji dzięki oddziaływaniom międzycząsteczkowym. Nie udało się zarejestrować wyglądu powierzchni dla powiększenia 5000 x, gdyż folia ulegała miejscowemu topieniu.

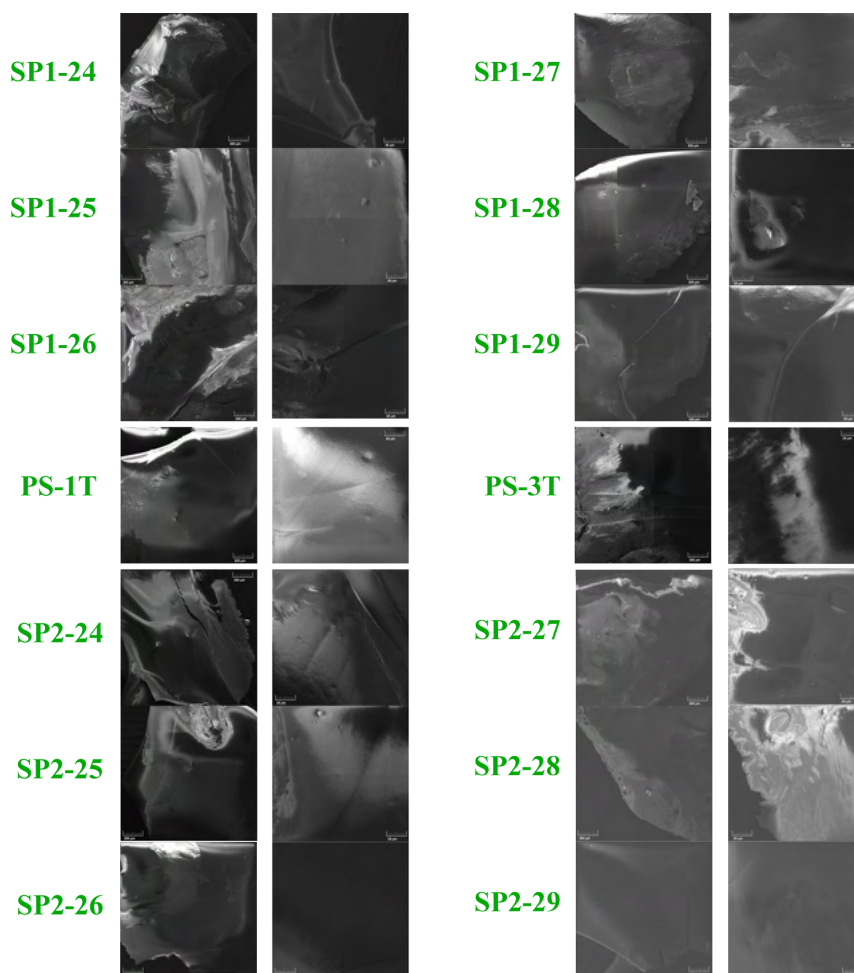


Rysunek 3.14: Wygląd powierzchni folii PVA; powiększenie: 200 x (po lewej), 2000 x (środek) i 5000 x (po prawej).

Dla SP1 wyniki są analogiczne do czystego polimeru – wraz ze wzrostem stężenia spiropirany, rośnie jednorodność próbki (co potwierdza obserwacje makroskopowe morfologii folii). Próbka SP1-22 (a więc dla stosunku 1:2) jest niemal idealnie gładka i jednorodna; dopiero przy dużych powiększeniach (2000 i 5000 x) można dostrzec wtrącenia innej barwy, jednakże są one wbudowane w strukturę, stanowiąc jakby inną frakcję obecną

w folii. Dla folii o najmniejszym stężeniu widać wtrącenia znajdujące się na powierzchni mające jasne zabarwienie i przypominające twory zaobserwowane dla próbki SP2-10, z kolei próbka o stosunku molowym 1:4 przypomina czysty polimer. A zatem tu również zaobserwowano samoorganizację cząsteczek spiropiranów dzięki oddziaływaniom międzycząsteczkowym.

Dla SP2 rezultaty są zgodne z oczekiwaniami: najbardziej gładką powierzchnię ma folia SP2-23, w której można znaleźć twory najprawdopodobniej powstałe w wyniku niedostatecznej homogenizacji wysychającej próbki, nieco „gorzej” wygląda próbka SP2-21, która także jest gładka, jednakże na jej powierzchni znajdują się wtrącenia jasnych „punktów” oraz większe twory o innym charakterze niż dla SP2-23. Najbardziej niejednorodna jest powierzchnia próbki o stosunku molowym 1:2 – można wyróżnić gładką i jednorodną matrycę, ale także skupiska porzrzucanych jasnych obiektów tworzących większe twory. Trudno wskazać jednoznacznie, czy dochodzi do lokalnej agregacji tego spiropiranu, choć znane są przypadki agregacji indukowanej wiązaniami wodorowymi tworzonymi przez grupę metoksyłową dla barwników [147] i chromoforów [148].



Rysunek 3.15: Wygląd powierzchni folii PS; powiększenie: 200 x (po lewej), 2000 x (po prawej).

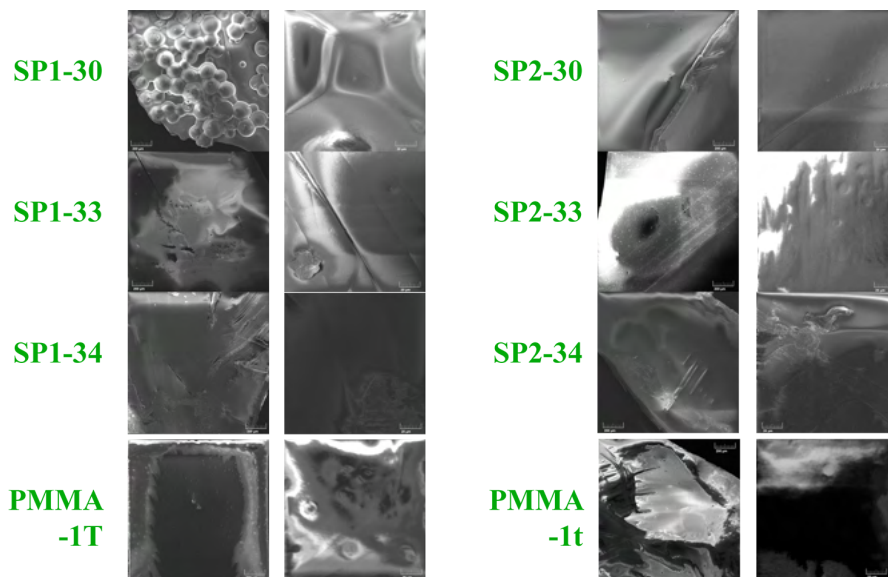
PS

Najtrudniej było zarejestrować wygląd powierzchni próbek polimerowych z PS: najszybciej ulegały topieniu ze względu na najmniejszą grubość. Próbki, dla których udało się uzyskać wyraźny obraz powierzchni (np. SP1-25, SP1-27, PS-1T oraz SP2-24) prezentują

gładką powierzchnię, bez wyraźnych wtrąceń. Niektóre folie mają dwie frakcje – ciemną, która ma dominujący udział oraz jasną, którą można by utożsamiać (choć brak jest na to dowodów) z frakcją o większej koncentracji spiropiranu.

PMMA

Folie z PMMA również bardzo szybko ulegały topieniu, stąd też analiza będzie oparta na zdjęciach przy najmniejszym powiększeniu. W przypadku czystych folii użycie THF (PMMA-1T) wydaje się być lepszym rozwiązaniem w stosunku do toluenu (PMMA-1t), gdyż powierzchnia próbki jest jednolita i gładka, natomiast dla toluenu uzyskana powierzchnia jest niejednorodna i trudna do jednoznacznego określenia.



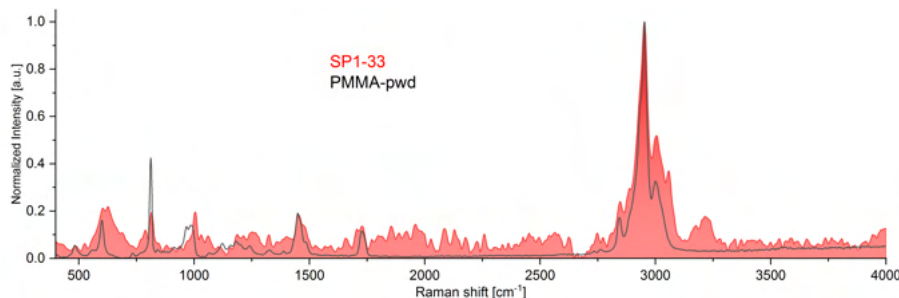
Rysunek 3.16: Wygląd powierzchni folii PMMA; powiększenie: 200 x (po lewej), 2000 x (po prawej).

Najciekawiej wygląda folia SP1-30, której powierzchnia jest pokryta „zlepkami kulek” przypominającymi folię bąbelkową. Obiekty te nie ujawniły się dla żadnej innej próbki (jedynie dla SP2-33 przy większym powiększeniu widoczny jest ślad pozostawiony przez podobny twór), nie wiadomo zatem, z czego wynikają i z czym można by je powiązać. Trudno przypuszczać, aby stanowiły uwiecznione pęcherzyki gazów ze względu na bliskość powierzchni próbki. Nie stanowią również aglomeratów. Pozostałe próbki na ogół są jednolite i gładkie, nie mają wtrąceń ani tworów na powierzchni.

Uzyskane wyniki są zgodne z danymi literaturowymi dotyczącymi folii uzyskanych dla innego kompozytu ze spiropiraniem [149] – jej morfologia jest bardzo podobna do morfologii badanych folii: jest to gładka jednorodna powierzchnia z ewentualną obecnością jaśniejszego zabarwienia przypominającego zacieki –, a także z wynikami dla metody solvent-casting (dla nieco innej matrycy – skrobi z sorbitolem) [137], które wykazały, że folia po wyschnięciu jest jednorodna i gładka, a rozproszenie fazy wypełniającej jest równomierne (jednorodne rozproszenie lepiej jest widoczne dla większych stężeń fazy rozproszonej). Jednakże nie można potwierdzić wyników podanych przez [136] oraz [94], że spośród kilku różnych rozpuszczalników toluen powodował wytworzenie folii o najbardziej niejednorodnych morfologiach. O ile dla czystego PMMA faktycznie powierzchnie dla toluenu wydają się być niejednorodne w porównaniu do wyglądu powierzchni dla THF, o tyle dla tego polimeru z dodatkiem spiropiranów oraz dla PS nie można wskazać wyraźnych różnic pomiędzy morfologiami powierzchni próbek o tych samych stężeniach a różniących się jedynie rozpuszczalnikiem.

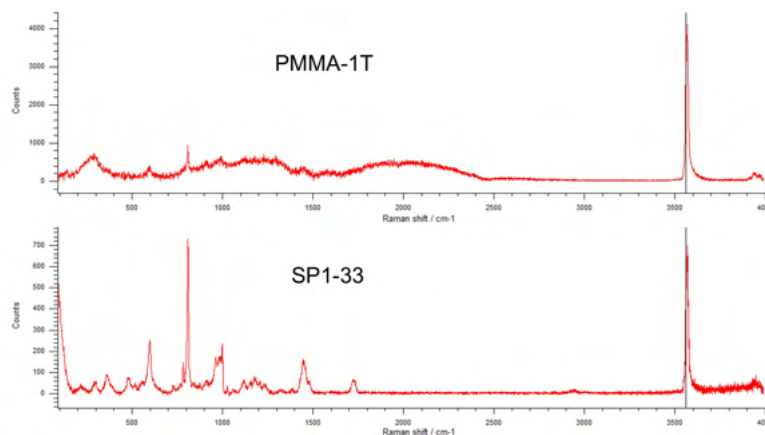
3.2.4 Widma IR/Ramana

Pomiary widm Ramana wykonano dla jednej przykładowej folii (SP1-33), wyniki zostały przedstawione na rys. 3.17 na tle czystego polimeru. W zdecydowanej większości oba widma są do siebie bardzo podobne, co potwierdza wyniki pomiarów DSC, że dominujący udział ma matryca. Jedynie dla liczb falowych z zakresu ok. 1700-2700 cm^{-1} oraz ok. 3200 cm^{-1} widać drgania nieobecne dla czystej folii polimerowej, natomiast kilka drgań poniżej 1500 cm^{-1} zostało przytłumionych obecnością spiropiranu.



Rysunek 3.17: Widmo Ramana przykładowej folii (SP1-33 – czerwony wykres) na tle widma dla proszku czystego polimeru (PMMA – czarny wykres).

Widoczne są drgania indolu, alkanów oraz związków aromatycznych (ok. 3000 cm^{-1}), a także pirolin (ok. 1700 cm^{-1}), czyli grup nieobecnych w PMMA. Pozostałe drgania, zgodnie z oczekiwaniami, pokrywają się z drganiami grup obecnych w polimerze.



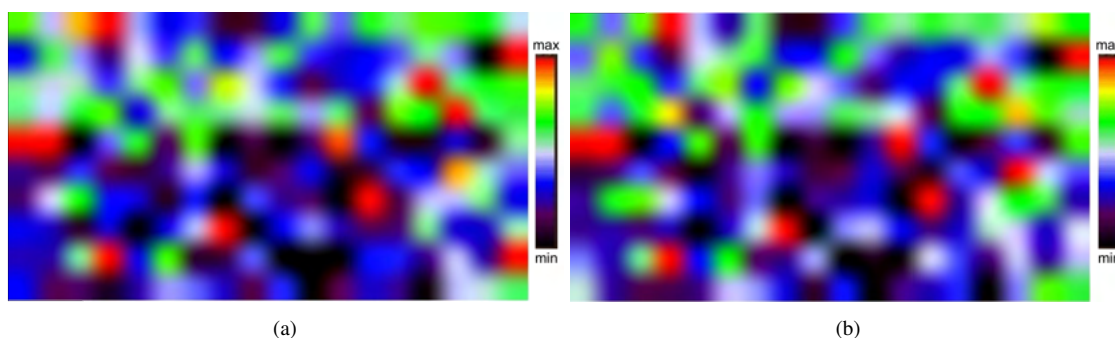
Rysunek 3.18: Widma Ramana dla folii SP1-33 oraz czystej folii PMMA wykonane laserem wzbudzającym 830 nm.

Spektroskopia ramanowska została także wykorzystana do weryfikacji jednorodności folii oraz dystrybucji spiropiranu w folii. Zilustrowane to zostanie na przykładzie folii z PMMA (PMMA-1T) i folii zawierającej SP1 (SP1-33). Widma Ramana dla obu tych materiałów przedstawia rys. 3.18. Jak widać, charakterystycznym dla czystej folii jest pik obserwowany przy energii 3571 cm^{-1} . Przeskanowano fragment powierzchni próbki o wymiarach 10 μm x 20 μm , zbierając sygnał odpowiadający temu właśnie pikowi. Otrzymana mapa widoczna jest na rys. 3.19. Kolory odpowiadają intensywności zliczeń detektora w danym punkcie – pełna skala zmian, pomiędzy czernią a czerwienią, odpowiada 1200 zliczeniom. Na mapie dominują kolory zielony i niebieski, świadcząc o w miarę jednorodnym charakterze materiału. Podobne mapy, powierzchni tego samego rozmiaru, sporządzono dla folii ze spiropiranem. Tym razem skanowanie zrobiono dla częstości charakterystycznych dla widma spiropiranu, nie występujących w widmie czystej folii polimerowej. Wybrane zostały piki 1442 cm^{-1} oraz 809 cm^{-1} . Otrzymane mapy widoczne

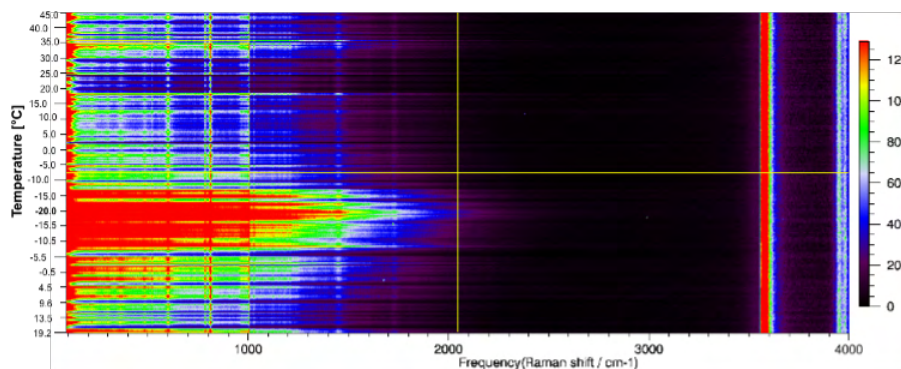
są na rys. 3.20(a) oraz 3.20(b). Tym razem pełna skala zmian intensywności wynosi 140 zliczeń. Otrzymane mapy potwierdzają, że spiropiran jest dobrze rozprowadzony w próbce. Różnica między miejscami zaznaczonymi kolorami zielonym i niebieskim nie przekracza 20 zliczeń.



Rysunek 3.19: Obraz z mikroskopu ramanowskiego fragmentu powierzchni czystej folii PMMA dla pasma 3571 cm^{-1} .



Rysunek 3.20: Obraz z mikroskopu ramanowskiego fragmentu powierzchni czystej folii PMMA dla pasma: (a) 809 cm^{-1} ; (b) 1442 cm^{-1} .



Rysunek 3.21: Zmiany widma Ramana w funkcji temperatury dla kompozytu SP1-33.

Badania ramanowskie zostały także użyte do oceny termicznej stabilności strukturalnej badanych materiałów. Przykładowy wynik przedstawia rys. 3.21, dotyczy on folii SP1-33. Widma ramanowskie, z krokiem co 0.5 K , zostały zarejestrowane w zakresie temperatur od -20°C do 40°C . Jak widać, w badanym zakresie temperatur obserwujemy dwie zmiany, w temperaturze ok. 10°C następuje wyraźny wzrost intensywności pasm niskoenergetycznych; poniżej -5°C zmiana intensywności pasm jest bardziej radykalna, ujawnia zmianę strukturalną, przy czym warto zauważyć, że intensywność pików charakterystycznych dla samej folii (ok. 3500 cm^{-1}) nie ulega zmianie. Zdecydowana zmiana widoczna jest tylko w tej części widma, która jest charakterystyczna dla spiropiranu. Ponowny wzrost

temperatury próbki przywraca jej stan wyjściowy.

Tabela 3.5: Analiza drgań (wyrażonych w cm^{-1}) poszczególnych grup obecnych w badanych proszkach polimerów dla widm IR oparta na danych literaturowych; Ar – związki aromatyczne; bardziej szczegółowy opis znajduje się w tekście.

PVA	PS	PMMA	interpretacja drgań
3295			OH
	3025		alkany, Ar
2940		2950	alkany, etery, metoxy, $\text{CH}_3\text{-CO-}$, estry
2908	2922		alkany
		1724	C=O, estry
	1601		alkany, Ar
	1492	1481	Ar, metoxy, estry
1419	1451	1435	alkany, Ar, OH, etery, estry
1376		1387	alkany, OH, estry
1327			alkany
		1269	alkany, estry
1238		1239	alkany, estry
		1190	alkany, etery, estry
1142		1144	alkany, estry
1091	1028	1063	alkany, Ar, estry
		987	alkany, C-O, estry
		966	alkany, C-O, estry
918	906	912	alkany, C-O, estry
844		841	alkany, estry
	753	750	alkany, Ar
	696		alkany, Ar
	538		Ar

Bardziej wnikliwą analizę przeprowadzono dla widm IR folii, które zostały zestawione z widmami dla proszków polimerów ze względu na niejednoznaczność otrzymanych wyników. Analiza dla proszku jest znacznie bardziej klarowna (jej sumaryczne zestawienie znajduje się w tab. 3.5), gdyż można wyróżnić kilka (kilkanaście) pików różniących się intensywnościami, natomiast dla folii (nawet czystego polimeru) uzyskuje się wiele pików o zbliżonych intensywnościach, które finalnie nakładają się na siebie, stąd trudno dokonać rozróżnienia i ich identyfikacji. Ich duże (i niemal jednakowe) intensywności wynikają ze stężeń cząsteczek zawartych w badanej próbce [150, 151], zgodnie z prawem Lamberta-Beer'a.

Widma IR proszków

Zarejestrowane widma IR dla proszków są zgodne z widmami znajdującymi się w literaturze [152, 153, 154, 155]. W przypadku PVA różnice pomiędzy maksimami pasm zazwyczaj są poniżej 6 cm^{-1} , jedynie dla pasm najbardziej ekstremalnie położonych (3295 oraz 844 cm^{-1}) odnotowano większe rozbieżności (poniżej 40 cm^{-1}) [152]. Również dla PMMA uzyskana dokładność położenia (do 2 cm^{-1}) i wzajemnych intensywności pików są niemal idealnie zgodne z oczekiwaniami [154, 155].

Dla badanych proszków polimerów analiza drgań będzie związana z drganiami grup tworzących mery badanych polimerów (wzorując się na analizie przeprowadzonej w [156]), tzn. grup: CH_2 , CH , C-C, C=O, C-O, OH oraz grup estrowych, w tym OCH_3 [132].

Drgania alkanów:

Drgania rozciągające CH występują dla $3000\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ (PVA: 2940 oraz 2908 cm^{-1} ; PS: 2922 cm^{-1} ; PMMA: 2950 cm^{-1}). Drgania CH_3 i CH_2 deformacyjne są w zakresie $1470\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ (PVA: 1419 cm^{-1} , PS: 1451 cm^{-1} , PMMA: 1435 cm^{-1}). Ok. 1380 cm^{-1} (PVA: 1376 cm^{-1} , PMMA: 1387 cm^{-1}) mają miejsce drgania CH_3 deformacyjne [132]. Drgania C-C rozciągające są zlokalizowane $1300\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$, drgania -CH_3 związków alifatycznych $2975\text{-}2950 \text{ cm}^{-1}$ (PMMA: 2950 cm^{-1}), natomiast drgania CH, które powinny być widoczne dla PVA oraz PS, pojawiają się zwykle dla $2890\text{-}2880 \text{ cm}^{-1}$ (nie odnotowa-

no) [132].

Drgania benzenu (dla PS):

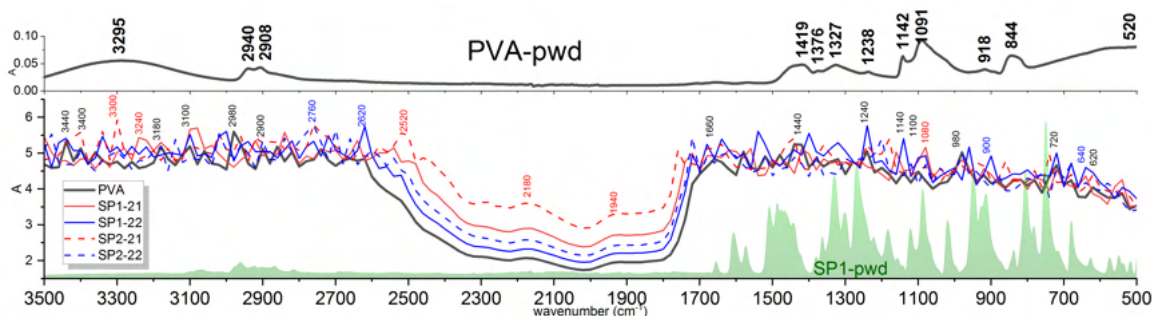
Drgania aromatycznych wiązań C-C rozciągających pojawiają się ok. 1625-1430 cm^{-1} (1492 oraz 1451 cm^{-1}), drgania aromatyczne =C-H ok. 3105-3000 cm^{-1} (3025 cm^{-1}), -C=C- 1625-1590 – zwykle ok. 1600 cm^{-1} (1601 cm^{-1}) –, 1590-1575 (nie odnotowano), 1525-1470 (1492 cm^{-1}), 1470-1430 cm^{-1} (1451 cm^{-1}). Drgania C-H pozapłaszczyznowe dla mono-podstawionego benzenu powinny być w zakresach 900-860 (nie znaleziono), 820-720 (753 cm^{-1}), 710-670 (696 cm^{-1}), drgania wewnątrzpierścieniowe 1250-1230, 1195-1165, 1175-1130, 1085-1050, 1040-1000 (1028 cm^{-1}), 1010-990 cm^{-1} . Drgania pierścienia pozapłaszczyznowe/wewnątrzpłaszczyznowe zaś powinny być znalezione przy 560-415/630-605 cm^{-1} (538 cm^{-1}) [132].

Drgania podstawników z atomem tlenu:

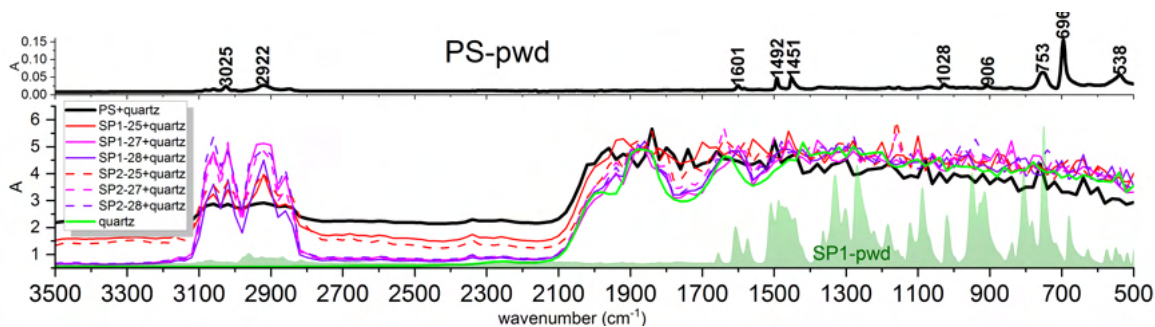
Drgania swobodnych grup OH (dla PVA) zlokalizowane są zazwyczaj 3670-3580 cm^{-1} (nie zarejestrowano drgań grupy hydroksylowej, gdyż zakres jej drgań ma miejsce dla większych liczb falowych niż zakres, dla którego zarejestrowano widmo), drgania OH tworzące wiązania wodorowe międzycząsteczkowe przy 3550-3230 cm^{-1} (3295 cm^{-1}). Drganie deformacyjne OH wewnątrzpłaszczyznowe pojawiają się przy 1440-1260 cm^{-1} dla pierwszo- i drugorzędowych alkoholi (obecne kilka drgań). Alkohole drugorzędowe wykazują drgania deformacyjne wewnątrzpłaszczyznowe dla 1430-1370 cm^{-1} (1419 oraz 1376 cm^{-1}) [132].

Etery alifatyczne (-OCH₃ dla PMMA) drgają przy 2995-2955 cm^{-1} (2950 cm^{-1}), 2900-2840, 2835-2815 cm^{-1} (brak na widmie), 1470-1435 cm^{-1} (1435 cm^{-1}), 1200-1185 cm^{-1} (1190 cm^{-1}). Drgania -O-CH₃ powinny mieć miejsce ok. 2985-2920 cm^{-1} (2950 cm^{-1}), drgania deformacyjne -O-CH₃ przy 1485-1445 cm^{-1} (1481 cm^{-1}), a drgania CH₃-CO- 3045-2965 (nie stwierdzono obecności), 3010-2960 (niewidoczne), 2970-2840 cm^{-1} (2950 cm^{-1}) [132].

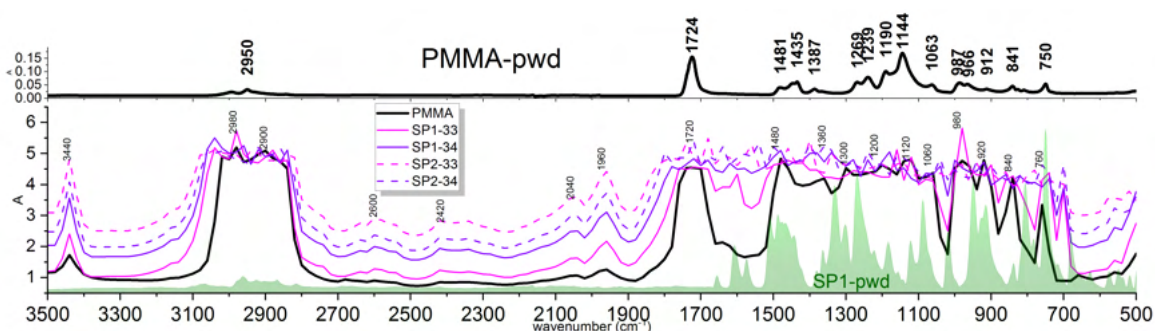
Drgania grupy karbonylowej powinny być obecne przy 1850-1550 cm^{-1} (1724 cm^{-1}), w nasyconych ketonach alifatycznych zakres ten jest przesunięty, tzn. przy 1725-1705 cm^{-1} (j.w.) [132]. Z kolei drgania dla estrów są obecne dla ok. 1750-1725 cm^{-1} za wyjątkiem mrówczanów (1724 cm^{-1}). Dla octanów zaś drgania rozciągające mają miejsce przy: 3040-2980, 3030-2940, 2960-2860 cm^{-1} (2950 cm^{-1}), deformacyjne: 1465-1400 cm^{-1} (1435 cm^{-1}), 1390-1340 cm^{-1} (1387 cm^{-1}), CO-O rozciągające: 1265-1205 cm^{-1} (1269 cm^{-1} , 1239 cm^{-1}), drgania grupy CH₃: 1080-1020 cm^{-1} , 1025-930 cm^{-1} (1063, 987, 966 cm^{-1}), CC rozciągające: 910-810 cm^{-1} (912, 841 cm^{-1}), C=O deformacyjne 665-580 cm^{-1} (nie stwierdzono). Estry metylu nasycone mają drgania charakterystyczne dla 3050-2980 cm^{-1} , 3030-2950 cm^{-1} (2950 cm^{-1}), 3000-2860 cm^{-1} , 1485-1435 cm^{-1} (1481 cm^{-1} , 1435 cm^{-1}), 1465-1420 cm^{-1} , 1220-1120 cm^{-1} – drgania CH₃ – (1190 cm^{-1} , 1144 cm^{-1}) [132].



Rysunek 3.22: Widma IR dla folii PVA; widmo dla czystego polimeru zarejestrowano dla próbki PVA-1.



Rysunek 3.23: Widma IR dla folii PS; widmo dla czystego polimeru zarejestrowano dla próbki PS-1T.



Rysunek 3.24: Widma IR dla folii PMMA; widmo dla czystego polimeru zarejestrowano dla próbki PMMA-1T.

Uzyskane wyniki są zgodne z wynikami dla widm IR alkoholu poliwinylowego [13], a także widmami IR dla polistyrenu [157].

Widma IR folii

W przypadku widm IR dla folii PVA trudno jest odróżnić folię czystego polimeru od folii z dodatkiem spiropiranów. Na ogół piki pojawiają się w tym samym zakresie; jedynie ok. $3300\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ oraz $2800\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$ oraz $1400\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ ujawniają się drgania nieobecne (lub bardzo słabe) w polimerze. Należy jednak zauważyć, że drgania o dużych liczbach falowych nie mogą być utożsamiane jedynie z drganiami spiropiranów, gdyż w tym zakresie znajdują się także intensywne drgania dla proszków polimerów. Najsilniejsze drgania wykazuje SP1-22, czyli SP1 o największym stężeniu, a spośród folii SP2 dla mniejszego stężenia.

Dla folii z PS zarejestrowano widmo również dla czystego szkła kwarcowego, gdyż wszystkie próbki były mierzone na tym podłożu. Co zaskakujące, w zakresie poniżej 1500 cm^{-1} intensywność płytki kwarcowej z czystym polimerem daje niższy sygnał niż sam kwarc – nie udało się ustalić przyczyn tej sytuacji, pomiar był powtarzany, jednak wyniki były niezmiennie. Zarejestrowany maksymalny zakres intensywności dla wszystkich folii jest identyczny niezależnie od stężenia spiropiranu w folii poddanej badaniu.

Folie z PMMA dają wyniki bardzo podobne do rezultatów dla folii z PVA: na ogół piki pojawiają się w tych samych zakresach dla wszystkich folii, choć można wskazać kilka "miejs", w których widać piki wyłącznie dla spiropiranu (ok. 1600 cm^{-1} , $1450\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$). Wskazane tutaj zakresy drgań są zgodne z drganiami pirolin, indoli oraz cyklicznych eterów dla spiropiranów wyróżnionych w tab. 3.1. Najwyższy sygnał daje SP2-33 (1:4), natomiast dla SP1 jest to SP1-34 (1:2).

Generalny obraz z pomiarów widm IR dla SP1 jest spójny – najwyższe wartości intensywności pasm otrzymano dla największego stężenia spiropiranu; dla SP2 najmniejszy stosunek molowy SP:polimer nie dawał największych intensywności – co prawdopodobnie

wynika z różnic w grubościach folii.

Dla każdego z widm pojawiło się kilka nowych pasm, których nie można dopasować do widm dla spiropiranów ani polimerów. Są to pasma 2180, 1940 cm^{-1} (PVA), 1920-1840 cm^{-1} (PS), 2600, 2420, 2040, 1960 cm^{-1} (PMMA). Nie są to także drgania powiązane z otwieraniem pierścienia [103]. Należy zauważyć, że na ogół pojawiają się w podobnym zakresie, który nie odpowiada drganiom żadnej z obecnych w cząsteczkach grup funkcyjnych. Zgodnie z danymi literaturowymi [158] w zakresie ok. 2400-1900 cm^{-1} występują zwykle drgania grup z wiązaniami podwójnymi (np. $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}=\text{O}$) i potrójnymi, w zakresie ok. 1818-1650 cm^{-1} drgania grupy karboksylowej, a ok. 1680-1610 cm^{-1} drgania $\text{C}=\text{C}$. Trudno jednak jest przypuszczać, że zarejestrowane drgania są związane z drganiami grup mających wiązania podwójne, gdyż badane spiropirany nie posiadają w swych strukturach podstawników o walencyjności większej niż dwa, które mogłyby zerwać jedno z wiązań wielokrotnych w celu utworzenia wiązania z polimerem. Można domniemywać, że są to drgania wiązań utworzonych pomiędzy spiropiraniem a łańcuchem polimerowym. Dlatego też nie można z całą stanowczością wskazać jednego miejsca, które mogłoby posłużyć do połączenia z polimerem. Natomiast biorąc pod uwagę wskazania na podwójne wiązanie, można jedynie przypuszczać, że może to być wiązanie pojedyncze dodatkowo stabilizowane oddziaływaniami drugorzędowymi (wiązaniami wodorowymi, siłami van der Waalsa), które sumarycznie wzmacniają dane wiązanie [159].

3.2.5 Widma UV-Vis

Zarejestrowano widma UV-Vis⁸ dla folii polimerowych, wyniki zgromadzono na rys. 3.25 (folie w PVA), 3.26, 3.27 (folie w PS dla THF/toluenu) oraz 3.28 (folie w PMMA).

Folie z PVA absorbują głównie światło ultrafioletowe i światło widzialne o niskich długościach fali (rys. 3.25). Czysta folia PVA wykazuje jedynie niską absorpcję poniżej 300 nm, natomiast folie z dodatkiem spiropiranów mają kilka maksimum absorpcji – mniej SP1 – w tym jedno w zakresie widzialnym, stąd też próbki SP1 mają zabarwienie żółtawe (absorbują fioletowe światło o długości fali poniżej 400 nm), a SP2 bardziej pomarańczowe (absorpcja światła niebieskiego poniżej 500 nm) [165]. Dla SP2 występuje efekt batochromowy w odniesieniu do SP1 (przesunięcie o ok. 100 nm).

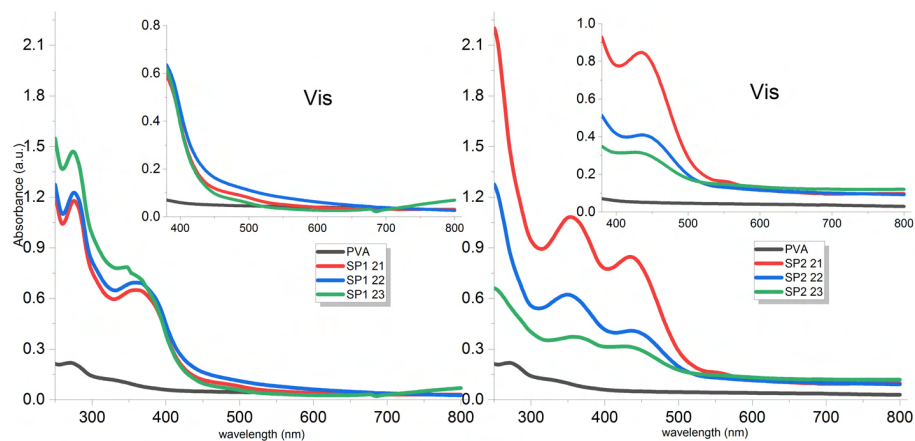
Widma dla folii z PS przy wykorzystaniu THF (rys. 3.26) oraz toluenu (rys. 3.27) różnią się, zwłaszcza dla SP2. Polimer nie wnosi znaczącego udziału w absorpcję – dla THF niemal wcale nie wykazuje absorpcji w badanym zakresie, dla toluenu minimalnie absorbuje w świetle UV oraz powyżej 600 nm (co ciekawe, dla długich fal polimer z toluenem ma największą absorpcję spośród wszystkich próbek). Folie przygotowane przy użyciu THF na ogół wykazują absorpcję powyżej 650 nm (co wskazuje na zieloną barwę folii [165]), jedynie SP2-25 ma maksimum absorpcji przypadające na granicę UV/Vis (żółta barwa folii [165]). Wyniki te (poza SP2-25) nie są zgodne ze stanem faktycznym (rys. 3.6) – folie obserwowane makroskopowo są żółte; być może pasmo ciągle narasta, osiągając maksimum w zakresie podczerwieni. Z kolei folie w toluenie dla SP1 mają zakresy absorpcji takie jak dla THF (zmianie uległy jedynie wzajemne intensywności pasm), natomiast dla SP2 nastąpiła zmiana absorpcji w zakresie widzialnym – maksimum przypada na ok. 600 nm, co oznacza obserwowane zabarwienie niebieskie [165] – pasmo absorpcji na pograniczu UV i Vis nadal występuje i ma dominujący udział; tylko dla próbki o najmniejszym stężeniu (SP2-29) trudno zlokalizować pasmo ok. 600 nm. Widma UV/Vis dla folii z PMMA mają wyraźne pasmo absorpcji na pograniczu UV i Vis (poniżej 400 nm) oraz znacząco słabsze pasmo w zakresie widzialnym widoczne dla niemal wszystkich próbek (poza SPx-30). Dla SP1 maksimum przypada nieco poniżej 600 nm (obserwowana barwa fioletowa [165]),

⁸Więcej na temat spektroskopii UV-Vis można znaleźć m.in. w [160, 161, 162, 163, 164].

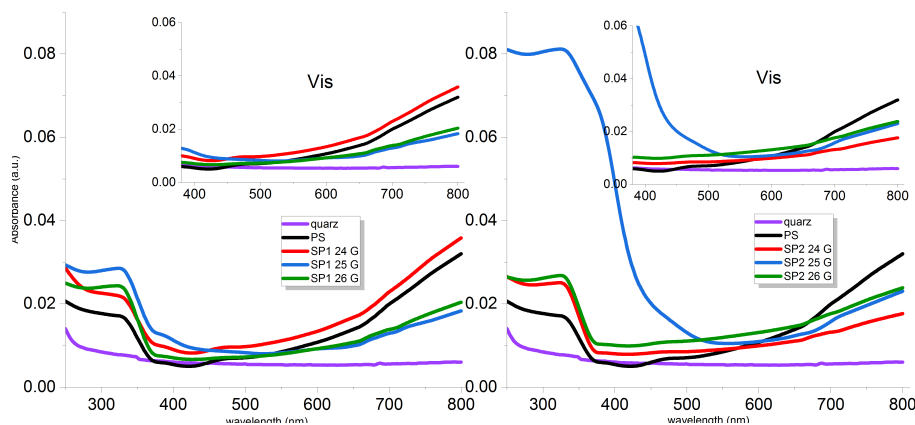
a dla SP2 jest lekko przesunięte batochromowo (maksimum ok. 600 nm – obserwowana barwa niebieska). Uzyskane wyniki są idealnie zgodne z rzeczywistością obserwowanymi barwami próbek. Czysty polimer (dla THF) absorbuje jedynie w dalekim ultrafiolecie (poniżej 300 nm), tak więc jest transparentny w badanym zakresie.

Wyniki analizy zależności pomiędzy stężeniem spiropiranu a maksymalną osiąganą wartością absorbancji dla wszystkich zbadanych próbek jawnie pokazują (na podstawie zależności wzrostu absorbancji ze wzrostem stężenia zgodnie z prawem Lamberta-Beera), iż próbki różnią się istotnie grubościami, co wynika z ich wysychania bez ingerencji z zewnątrz.

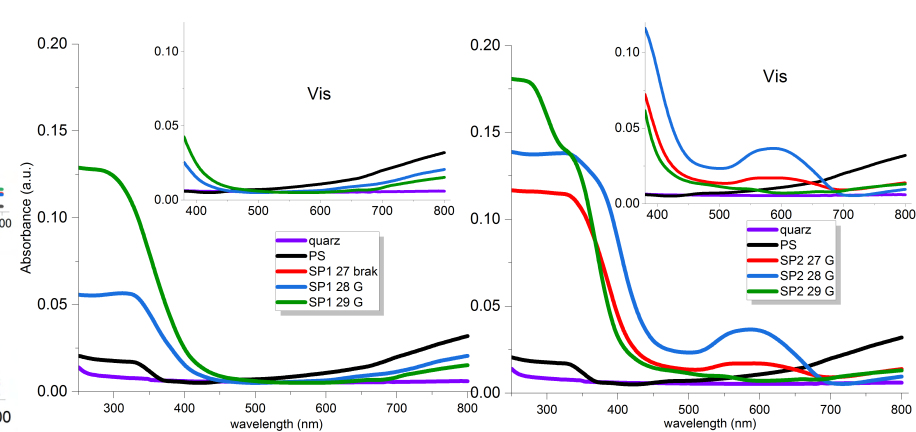
Dla próbek, dla których porównywano rozpuszczalniki, tzn. folii z PMMA (na przykładzie SPx-30 oraz SPx-33) oraz folii z PS widać, że – podobnie jak przy opisie krzywych DSC – toluen okazał się być lepszym rozwiązaniem, jeśli chodzi o wymuszenie obecności formy otwartej, co przeczy oczekiwaniom o stabilizacji formy merocyjaniny wiązaniami wodorowymi. W pracy Kirchner i in. [107] wykazano, że w rozpuszczalnikach niepolarnych zachodzi samoorganizacja merocyjaniny i (bis)merocyjaniny, a widma UV-Vis ujawniają całkowitą transformację monomerów w agregaty. Dodatkowy problem, który się ujawnia, uwzględniając powyższe informacje, polega na tym, iż przedstawione w [107] widmo UV-Vis wskazuje, że maksimum absorpcji dla monomeru występuje ok. 550 nm (co zgadza się z wynikami pomiarów w niniejszej pracy), natomiast dla agregatów (oktamerów) ok. 460 nm (czego nie zaobserwowano w niniejszej pracy).



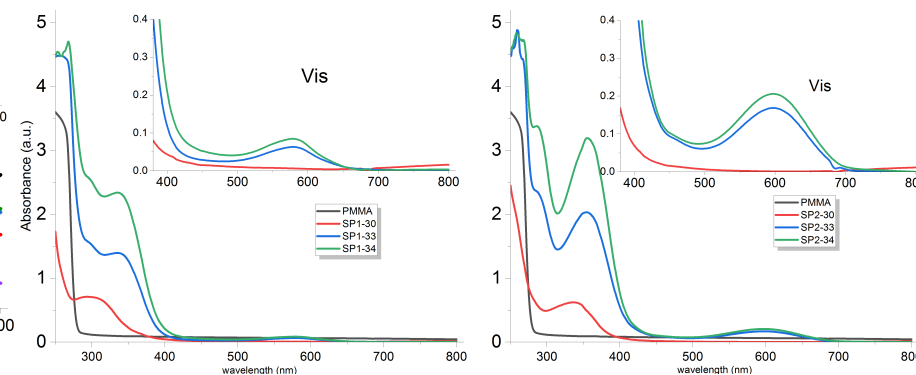
Rysunek 3.25: Widma UV-Vis dla folii PVA; jako wtrącenie widzialna część widma.



Rysunek 3.26: Widma UV-Vis dla folii PS z THF; jako wtrącenie widzialna część widma. Dla czystego PS zmierzono próbkę PS-1T. Symbol „G” oznacza, że pomiar wykonano dla warstwy znajdującej się na podłożu kwarcowym.



Rysunek 3.27: Widma UV-Vis dla folii PS z toluenem; jako wtrącenie widzialna część widma. Dla czystego PS zmierzono próbkę PS-1T. Symbol „G” oznacza, że pomiar wykonano dla warstwy znajdującej się na podłożu kwarcowym. Dla folii SP1-27 nie zmierzono widma, gdyż próbka uległa zniszczeniu podczas pomiarów NLO.



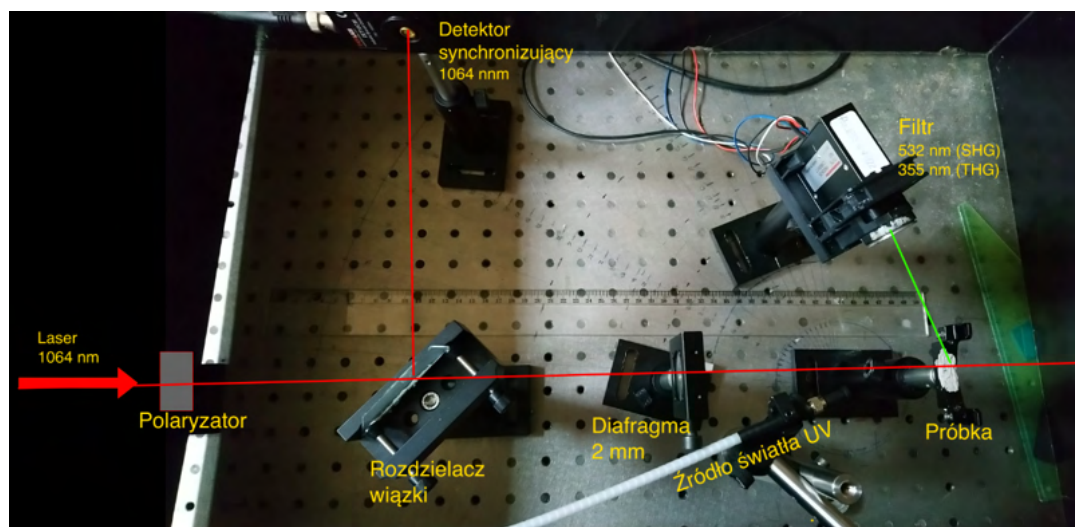
Rysunek 3.28: Widma UV-Vis dla folii PMMA; jako wtrącenie widzialna część widma. Dla czystego PMMA zmierzono próbkę PMMA-1T.

Dlatego też można jedynie przypuszczać, że ewentualna obecność agregatów jest na tyle niewielka, że nastąpiło „ukrycie” pasma ich absorpcji przez dwa widoczne pasma – widać, że pomiędzy pasmami nie następuje wygładzenie do linii bazowej, lecz krzywa pozostaje na pewnym „niezerowym poziomie”. Dla wszystkich próbek ze spiropiranami dla ok. 450 nm występuje pewna niezerowa absorpcja powyżej linii bazowej ustalonej jako występująca dla czystego polimeru – największa dla największego stężenia (za wyjątkiem SP2-22 – wyższe wartości daje średnie stężenie – oraz SP1-28 – lepiej wypada najmniejsze stężenie) spiropiranu w próbce (tym samym zwiększając prawdopodobieństwo zajścia agregacji); każdorazowo większą intensywność wykazuje SP2. Biorąc pod uwagę różnicę w składzie obu spiropiranów, istotny wpływ dla stabilizacji merocyjaniny i jej agregatów odgrywa obecność podstawnika metoksyowego; jak wykazano w [166], atom tlenu tej grupy jest akceptorem protonu w wiązaniach wodorowych różnego typu, a ponadto, jak dowodzi Capozzi w [167] obecność grupy metoksyowej powoduje powstanie nowego rodzaju wiązań wodorowych, w których atom tlenu bierze bezpośredni udział.

3.2.6 Badania NLO dla proszków, roztworów i kompozytów

Ostatnim, ale najważniejszym pod względem aplikacyjnym, elementem badań empirycznych jest przeanalizowanie zachowania próbek pod względem ich potencjalnych właściwości nieliniowo-optycznych⁹. W tym celu wykonano pomiary generowanych drugiej (SHG) i trzeciej (THG) harmonicznej. Jak wiadomo, pomiar SHG wymaga braku centrosymetryczności, natomiast na ogół THG można mierzyć zarówno dla materiałów centrosymetrycznych, jak i dla niecentrosymetrycznych [172].

Układ pomiarowy wykorzystywany do pomiarów efektów NLO przedstawiono na rys. 3.29. W przypadku pomiarów dla proszków zastosowano zmodyfikowaną technikę Kurtza-Perry’ego [173].



Rysunek 3.29: Układ pomiarowy do pomiarów SHG i THG. Zastosowano maksymalne wzmocnienie. Do pomiarów wstępnych nie stosowano diafragmy. Wszystkie pomiary wykonywane były w ciemności. Pełny schemat układu pomiarowego można znaleźć w [174].

Pomiary wstępne dla folii

Pierwszym etapem badań była weryfikacja, czy efekty nieliniowe są generowane przez badane próbki – wiadomo, że spiropirany wykazują efekty NLO: w literaturze odnotowano obecność zarówno drugorzędowych [6] jak i trzeciorzędowych [110] efektów NLO.

⁹Więcej informacji na temat optyki nieliniowej można znaleźć m.in. w [168, 169, 170, 171].

W tym celu wykonano badania generowania drugiej (rys. 3.30(a)) i trzeciej (rys. 3.30(b)) harmonicznej folii w losowo wybranym momencie czasu dla próbek mierzonych w ciemności oraz po naświetlaniu światłem ultrafioletowym, a także zmian uzyskiwanego sygnału SHG (rys.¹⁰ 3.31) i THG (rys. 3.30(c) oraz rys. 3.30(d)) wynikających ze zmiany ilości promieniowania docierającego do materiału (rozpatrując wariant z naświetlaniem UV lub bez). Potrzeba wykonania pomiarów z naświetlaniem światłem ultrafioletowym była spowodowana chęcią sprawdzenia, czy zajdą zmiany uzyskiwanego sygnału odpowiedzi nieliniowej dla badanego materiału po wymuszeniu jego fotoizomeryzacji do formy merocyjaniny, gdyż – jak wskazano przy okazji preparatyki folii – próbki po naświetlaniu zyskują mocniejsze zabarwienie, a zatem w domniemaniu bez naświetlania UV występują na ogół z dużym udziałem zamkniętego spiropiranu (merocyjanina nie stanowi 100% udziału w folii, skoro możliwe jest wymuszenie konwersji skutkującej powstaniem mocniejszego zabarwienia materiału).

Rezultaty pomiarów wykazały, że wszystkie badane próbki charakteryzują się obecnością efektów nieliniowo optycznych, choć dla niektórych folii sygnał był na granicy poziomu szumu (tzn. poniżej ok. 0.02 V^{11}); efekty te jednak każdorazowo były mniejsze niż dla związku referencyjnego – kryształu BaB_2O_4 (BBO) – co doskonale widać na rys. 3.31; w najlepszym przypadku (próbki w polistyrenie wykonane z użyciem toluenu, a zwłaszcza SP2) były niemal cztery razy gorsze. Podobne rezultaty odnotowano w literaturze dla innych związków chemicznych (w tym opartych na tiomoczniku) [174, 175]. Należy jednak wziąć pod uwagę, że porównania z literaturą mogą być jedynie orientacyjne, gdyż na wyniki pomiaru wpływa wiele czynników – m.in. parametry lasera, ewentualne dodatkowe wyposażenie (np. diafragma, wzmacnienie), położenie próbki (w tym ustawienie jej względem pozostałych elementów układu pomiarowego) – które nie są zunifikowane.

Na podstawie rezultatów zgromadzonych na rys. 3.31 nie można wskazać, że któryś ze spiropiranów generuje wyższy sygnał NLO, gdyż wyniki są silnie zależne od zastosowanej matrycy (i rozpuszczalnika), choć najczęściej najsilniejszy sygnał SHG uzyskiwano dla SP1 o największym z testowanych stężeń. Warto zauważyć, że dla PVA czysta folia (PVA-1) dała wyższy sygnał NLO niż materiał ze średnim stężeniem spiropiranu (folie SPx-21), czego nie odnotowano dla pozostałych polimerów.

Po naświetlaniu światłem ultrafioletowym sygnał generowania harmonicznym (rys. 3.30) na ogół (poza trzema przypadkami – SHG dla SP2-24 i SP1-26, a także THG dla SP2-33) był niższy niż przed naświetlaniem. Dla niektórych folii (głównie pomiary THG dla folii w PVA i PS) po naświetlaniu sygnał był na tyle słaby, że w ogóle nie został zarejestrowany. Pomiary z naświetlaniem dały zupełnie inny obraz niż uzyskano wcześniej – zazwyczaj przy średnim stężeniu spiropiranu generowany był najwyższy sygnał NLO, dla próbek SP2 większe zmiany obserwowano dla THG, dla próbek SP1 dla SHG.

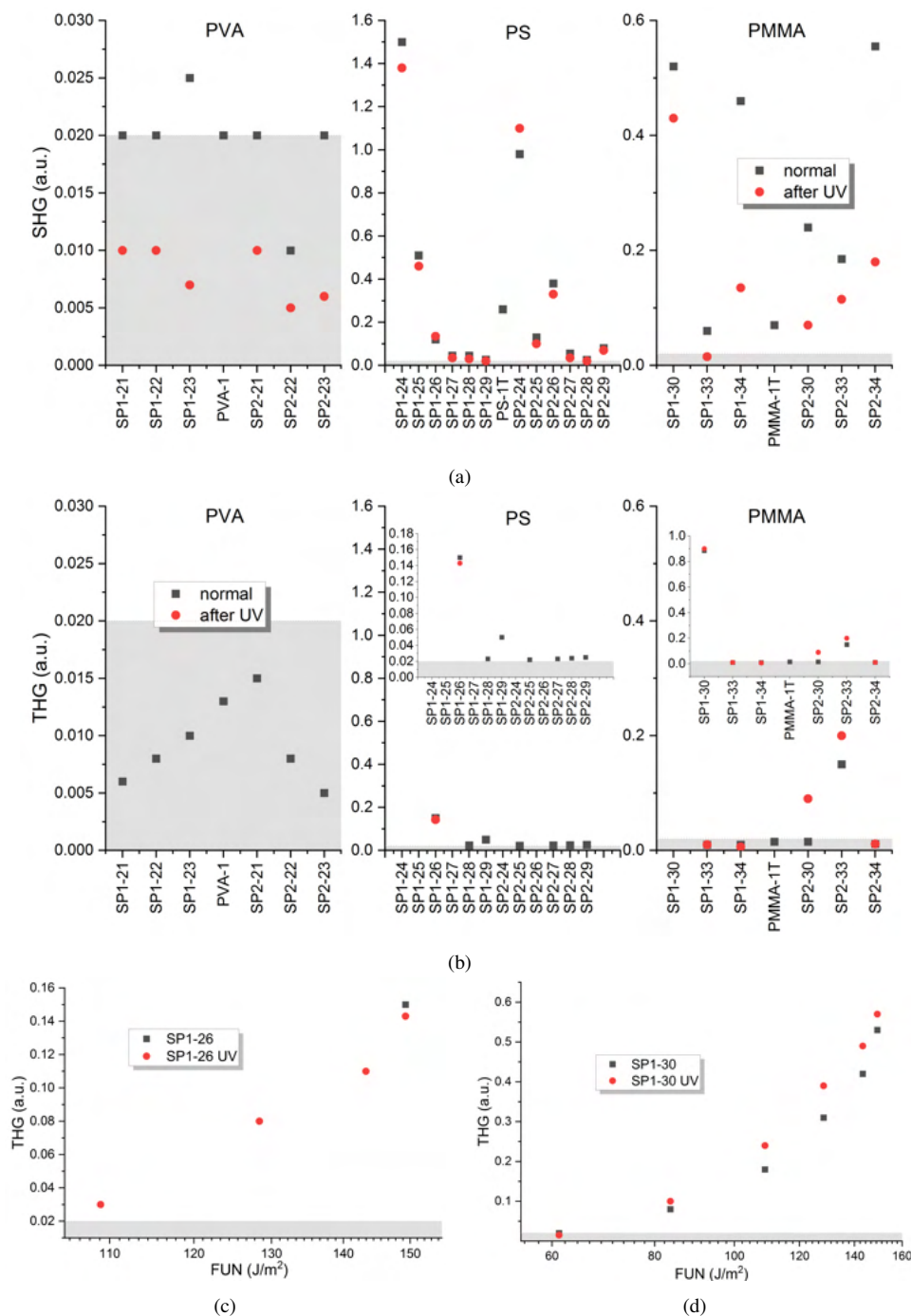
Jak wykazano w [6, 176] uzyskiwany sygnał jest silnie zależny od energii lasera. Zgodnie z oczekiwaniami zmniejszenie energii lasera (rys. 3.31 oraz rys. 3.30(c) i rys. 3.30(d)) spowodowało zmniejszenie generowanych efektów nieliniowych, a zatem mniejsze wartości uzyskiwanego sygnału drugiej/trzeciej harmonicznej, co nie zmieniało wzajemnych relacji pomiędzy próbkami. Naświetlanie światłem ultrafioletowym także nie wpływało na zmiany tego trendu.

Spośród przeprowadzonych pomiarów najwyższy sygnał uzyskano dla próbek w PS z zastosowaniem toluenu jako rozpuszczalnika, a najniższy dla folii PVA. Jednakże ze względu na fakt, iż pomiar dokonywany był po ustabilizowaniu sygnału, trudno jest

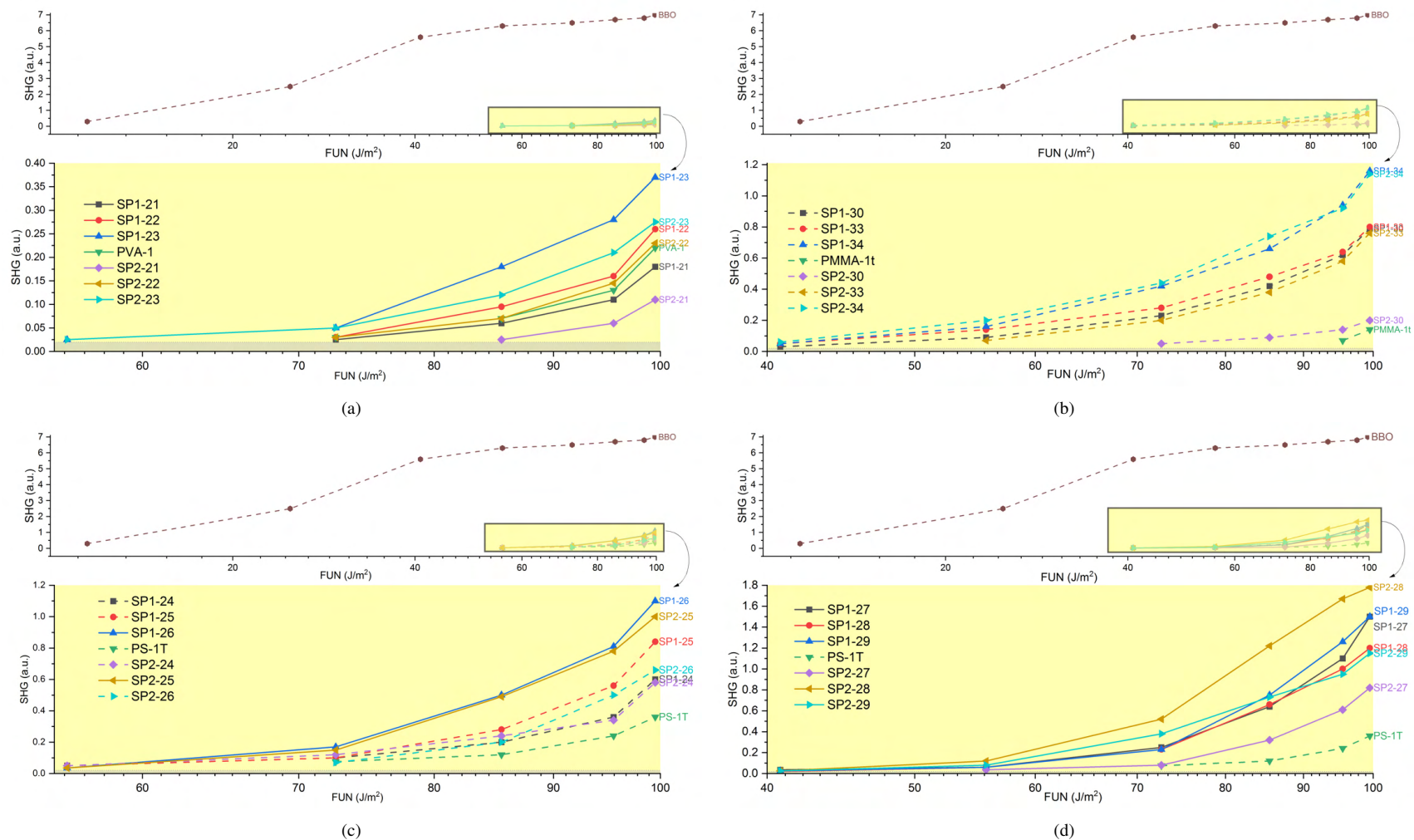
¹⁰Linie tworzone z kolejnych punktów pomiarowych nie mają sensu fizycznego; ich zadaniem jest ułatwić śledzenie przebiegu generowanych wartości efektów NLO.

¹¹Na rysunkach w tej sekcji poziom szumu zaznaczono jako szary obszar.

ustalić rzeczywiste relacje pomiędzy poszczególnymi próbkami. Dlatego też w dalszej części przedstawione zostaną wyniki pomiarów właściwości NLO zależne od czasu.



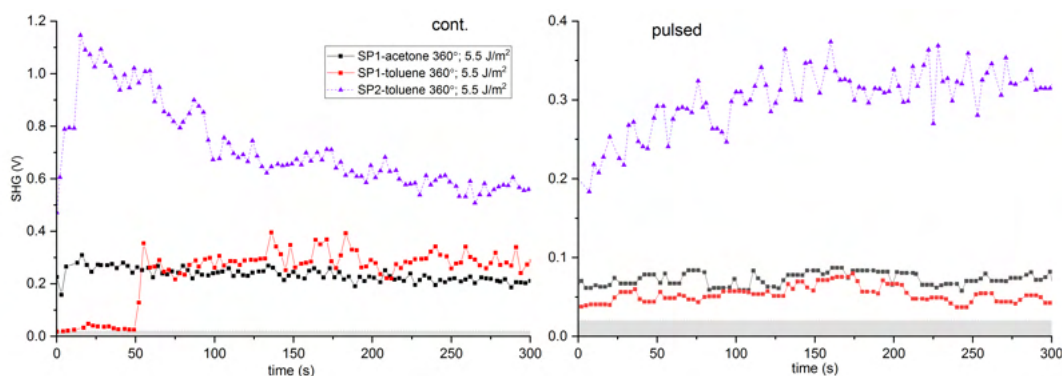
Rysunek 3.30: Wyniki pomiarów wstępnych generowania harmonicznych przez badane folie z naświetlaniem lub bez naświetlania dla: (a) –SHG; (b) – THG; (c) – THG dla przykładowej folii z PS (SP1-26) w zależności od gęstości energii; (d) – THG dla przykładowej folii w PMMA (SP1-30) w zależności od gęstości energii. Dla próbek w PVA nie odnotowano generowania sygnału podczas zmniejszania gęstości energii. Dla (a) i (b) zachowano jednaki układ osi rzędnych w celu łatwiejszego porównania uzyskiwanych efektów NLO. Stosowano powierzchniową gęstość mocy 5 J/m^2 dla pomiarów SHG oraz 6 J/m^2 dla pomiarów THG. Pomiarów wykonywano po ustabilizowaniu sygnału.



Rysunek 3.31: Wyniki pomiarów wstępnych generowania drugiej harmonicznej przez badane folie w zależności od zastosowanej gęstości energii dla próbek w matrycy: (a) – PVA; (b) – PMMA; (c) – PS (przy wykorzystaniu THF); (d) – PS (przy wykorzystaniu toluenu). Stosowano powierzchniową gęstość mocy 5 J/m^2 . BBO – kryształ BaB_2O_4 . Pomiarów wykonywano po ustabilizowaniu sygnału.

Pomiary efektów NLO zależne od czasu

W przypadku pomiarów wykonywanych przez pewien przedział czasu należy rozważyć dodatkowy problem: czy naświetlać próbki ciągle ($\Delta t \rightarrow 0$), czy skokowo (co pewien odstęp czasu, $\Delta t \gg 0$). Pojawia się w tym miejscu hipoteza, że oświetlanie próbki laserem o pewnej bliżej nieokreślonej mocy może powodować zmiany jej struktury wewnętrznej w wyniku dostarczania energii niezbędnej do wzbudzenia spiropiranu i jego reorganizacji strukturalnej skutkującej izomeryzacją (indukowaną termicznie). W związku z powyższym zdecydowano się wykonać pomiar weryfikujący tę hipotezę dla przypadku generowania drugiej harmonicznej. Na rys. 3.32 zestawiono wyniki pomiarów SHG dla 0.5 mM roztworów niepolarnych (SP1 i SP2) i polarnych (SP1) przy naświetlaniu ciągłym (po lewej stronie) lub skokowo (po prawej stronie) laserem o długości fali 1064 nm.



Rysunek 3.32: Zestawienie wyników pomiarów SHG trwających 5 minut w trybie ciągłym (po lewej) i skokowo (po prawej). Laser nie był wyłączany podczas pomiaru, lecz tymczasowo odcinany był jego dostęp do próbki.

Z rysunku tego widać, że 1) sygnał drugiej harmonicznej zmienia się w trakcie naświetlania, potwierdzając badania zawarte w [6], a także 2) w przypadku pomiarów skokowych uzyskiwany sygnał drugiej harmonicznej osiąga maksymalnie o ponad 65% niższe wartości niż przy ciągłym oświetlaniu roztworu laserem (dla pozostałych próbek średnio ok. trzykrotnie gorsze wyniki).

W przypadku SP2 w rozpuszczalniku niepolarnym zmienia się charakter przebiegu krzywej tworzonej z punktów pomiarowych: przy naświetlaniu ciągłym następuje w pewnym momencie wysycenie sygnału (w czasie poniżej 25 s), a po nim stopniowy spadek maksymalnych wartości SHG, natomiast dla naświetlania skokowego sygnał (z pewnymi fluktuacjami) powoli narasta przez znacznie dłuższy czas (ok. 150 s), a potem równie powoli zaczyna spadać. Nieco lepiej to zachowanie widać na przykładzie SP1 w tym rozpuszczalniku: sygnał także osiąga w pewnym momencie maksimum (po ok. 175 s od rozpoczęcia pomiaru) i w podobnym tempie (jak narastał) zaczyna maleć. Natomiast przy naświetlaniu ciągłym sygnał dla SP1 początkowo jest słaby (przez 50 s), po czym następuje gwałtowny jego wzrost, a następnie spada do pewnego poziomu i utrzymuje się na nim (z pewnymi fluktuacjami).

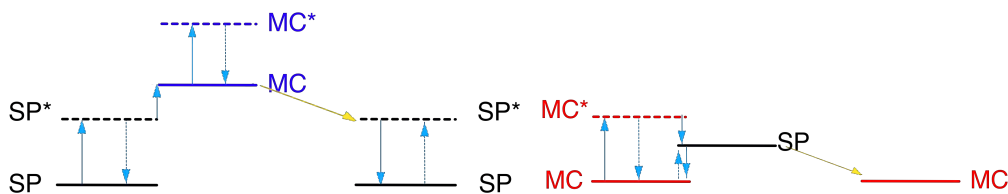
Dla rozpuszczalnika polarnego (w którym powinna dominować merocyjanina) przebadano tylko jeden spiropiran – sygnał jest wyższy dla pomiaru ciągłego, ale przebieg uzyskanej krzywej jest podobny dla obu rozważanych przypadków – nieco bardziej stabilny przebieg wykazuje badany roztwór, gdy zastosowano naświetlanie ciągłe. Tym bardziej, iż jak wiadomo [177], sygnał THG – a więc powinien także SHG – (dla 355 nm) wykazuje delikatne (poniżej 4%) fluktuacje w czasie.

Na podstawie tego rysunku można wywnioskować, że w istocie, naświetlanie laserem dostarcza energię termiczną do badanej próbki w takim stopniu, że indukuje ono

wzbudzenie cząsteczki spiropiranu do fotoizomeru (i obserwowany jako rezultat wzrost odczytywanego sygnału NLO). Przy pomiarach skokowych odcięcie dopływu energii lasera powoduje relaksację układu do formy stabilnej w danym ośrodku (dlatego też możliwy jest gwałtowny spadek sygnału, gdy wiele cząsteczek zmieni stan izomeryczny). Ze względu na to, że w danym przedziale czasu (kilka s) nie dojdzie do całkowitej relaksacji, stopniowo coraz więcej cząsteczek spiropiranu ulega konwersji do merocyjaniny (ponieważ nie zdążą stracić uzyskanej wcześniej energii), stąd obserwowany wzrost rejestrowanego sygnału wraz z czasem naświetlania. Z kolei naświetlanie ciągle wymusza systematyczną konwersję do formy merocyjaniny (i jej formy wzbudzonej), co wiąże się ze wzrostem sygnału aż do punktu wysycenia (gdzie istnieje maksymalna liczba MC i MC* w danych warunkach i dla danej energii), a potem jego spadkiem do poziomu równowagi (w którym istnieje ustalona liczba cząsteczek merocyjanin, a zmiany MC do MC* i MC* do MC na tyle się równoważą, że nie jest to widoczne makroskopowo).

Zastanawiający jest jedynie poziom sygnału dla roztworu polarnego w odniesieniu do niepolarnego. Skoro w roztworze polarnym dominuje forma MC (która wykazuje większą odpowiedź NLO niż SP, na co wskazuje wcześniejsza analiza i dane literaturowe [178, 6]), można by oczekiwać, że sygnał dla tego roztworu będzie wyższy niż dla roztworu niepolarnego (taki stan jest obserwowany jedynie dla oświetlania skokowego). Podczas oświetlania ciągłego jedynie w początkowym okresie (poniżej 1 min) widać znaczną różnicę w poziomach generowanych sygnałów SHG. Po tym czasie dla roztworu niepolarnego następuje gwałtowny wzrost sygnału, który przewyższa wartości uzyskiwane dla roztworu w acetonie.

Wy tłumaczenie tego zjawiska wymaga pewnego założenia – uszczegółowienia tego, co podaje Tian i inni [7]: nie zawsze poziom energetyczny stanu wzbudzonego SP (tzn. SP*) dla procesu powstawania barwy znajduje się powyżej poziomu dla stanu stacjonarnego merocyjaniny – w sytuacji, gdy cząsteczki znajdują się w ośrodku, w którym równowaga termodynamiczna jest przesunięta w stronę formy zamkniętej (czyli np. w roztworze niepolarnym), poziom SP* znajduje się poniżej poziomu MC. Wówczas w pierwszym etapie (poniżej 50 s) zachodzą głównie wzbudzenia SP-SP* i układ się relaksuje do SP. W pewnym momencie na tyle dużo energii jest zgromadzone przez cząsteczki SP*, że jest ona zużywana na przejście do stacjonarnej formy MC, stąd gwałtowny wzrost sygnału. Przejście MC-SP* nie jest preferowane (więc zachodzi w ograniczonym stopniu), gdyż MC jest stanem stacjonarnym. Dalsze dostarczanie energii powoduje wzbudzenie MC-MC*, a potem mają miejsce tylko fluktuacje MC*-MC i MC-MC*. Po ustaniu naświetlania laserem cząsteczki MC będą ulegać relaksacji do formy SP.

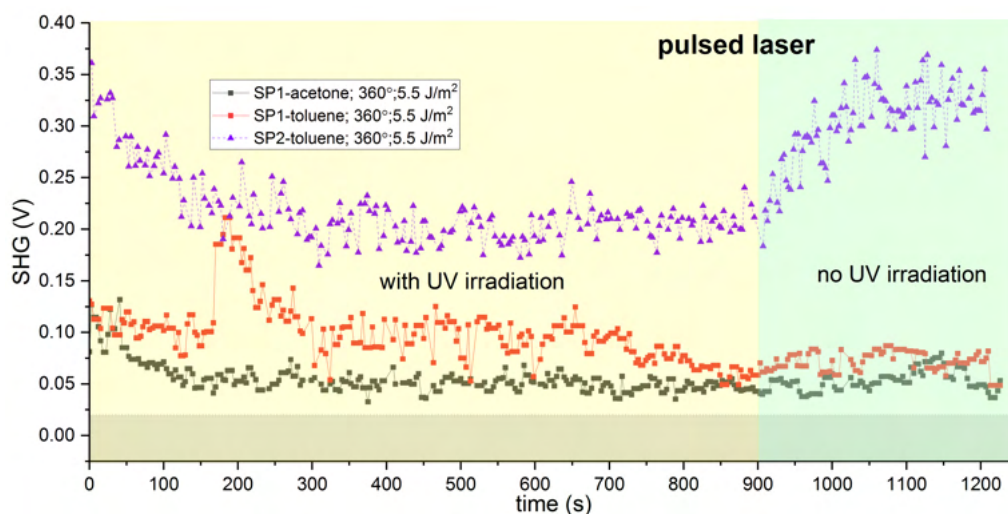


Rysunek 3.33: Schemat zachowania cząsteczek spiropiranów pod wpływem ciągłego lasera w zależności od polarności środowiska: niepolarne (po lewej), polarne (po prawej). Odległości pomiędzy poszczególnymi poziomami energetycznymi są umowne, a znaczenie mają jedynie wzajemne relacje pomiędzy nimi. Żółta strzałka obrazuje zachowanie spiropiranu po ustaniu naświetlania laserem.

W przypadku roztworu polarnego nie istnieje konieczność tworzenia przypadków szczególnych wobec [7], aby wytłumaczyć uzyskany stan faktyczny. W pierwszym etapie następuje wzbudzenie MC do MC*, która ma wyższą energię niż SP (a więc możliwe są krótkotrwałe przejścia MC-SP, kończące się ostatecznie na MC*). W pewnym momencie

następuje relaksacja MC* do MC bezpośrednio lub poprzez SP, stąd fluktuacje sygnału związane z przejściami MC*-SP i MC*-MC oraz ciągle zachodzącymi przejściami MC-SP. Aby lepiej zrozumieć idee stojące za oboma wariantami, warto spojrzeć na rysunek poglądowy, tzn. rys. 3.33.

Następnym etapem analizy było porównanie wpływu naświetlania laserem do efektów naświetlania światłem ultrafioletowym. W tym celu skorzystano z pomysłu wykorzystanego w [6] (z tym, iż we wspomnianej pracy korzystano z lasera 780 nm, nie 1064 nm), aby przez pewien czas (15 min) wykonywać pomiar skokowo na przemian z naświetlaniem próbki światłem UV (w celu wymuszenia obecności formy merocyjaniny), a po tym czasie wykonać sam pomiar skokowo. Pomiar przeprowadzono dla 0.5 mM roztworów SP1 i SP2 w rozpuszczalniku niepolarnym (toluen) oraz dla SP1 dodatkowo w rozpuszczalniku polarnym (acetonie) – rezultaty pomiarów zebrano na rys. 3.34.



Rysunek 3.34: Pomiary skokowe generowania drugiej harmonicznej dla roztworów SP1 i SP2 z naświetlaniem UV i bez. Naświetlanie laserem i UV było stosowane naprzemiennie.

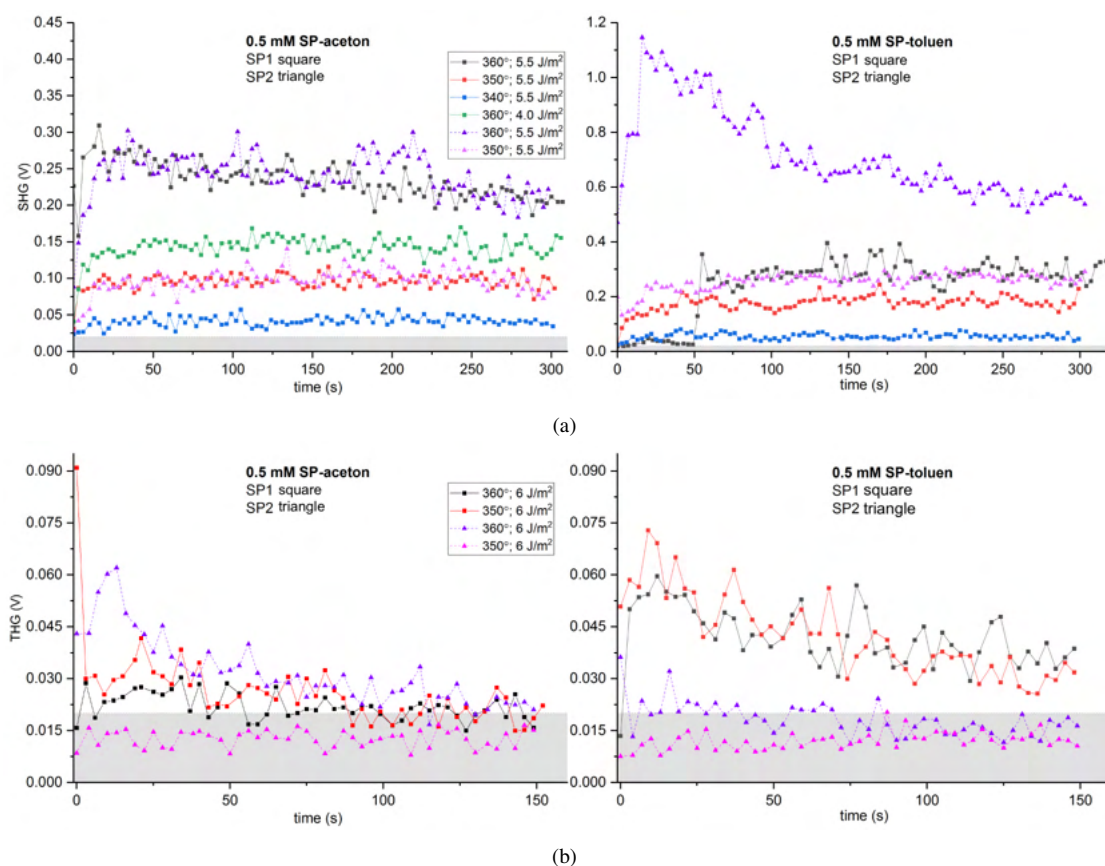
Zastosowanie naświetlania światłem ultrafioletowym nie spowodowało większych zmian w generowaniu sygnału dla roztworu polarnego, gdyż jedynym możliwym procesem jest tutaj przejście MC-MC*, więc dodatkowe naświetlanie nie wywołało żadnych zaskakujących efektów. Znacznie bardziej skomplikowana sytuacja ma miejsce w przypadku roztworów niepolarnych. Dla SP1 naświetlanie UV powoduje znaczący wzrost sygnału SHG po dłuższym czasie naświetlania, który utrzymuje się przez ok. pół minuty, po czym stopniowo się zmniejsza aż do poziomu charakterystycznego dla naświetlania laserem bez UV. Dla SP2 zaś naświetlanie UV prowadzi do systematycznego pogarszania efektów NLO, natomiast brak naświetlania światłem UV (sam laser) do gwałtownego wzrostu sygnału.

Trudno wskazać jednoznacznie, z czego wynikają różnice pomiędzy wynikami dla SP1 i SP2. Jedynym oczywistym pomysłem jest to, że stan wzbudzony MC1 różni się od stanu wzbudzonego MC2 odległościami między poziomami energetycznymi dla poszczególnych stanów, co wynika z obecności podstawnika metoksylogowego w SP2. Jak wskazano w [179] obecność dodatkowych grup zwiększa stabilność formy merocyjaniny (faworyzując ją względem SP), dlatego zanik obecności tego izomeru jest spowolniony w odniesieniu do cząsteczek posiadających jedynie podstawowe grupy funkcyjne świadczące o przynależności do danej grupy związków chemicznych. Nie wiadomo natomiast, dlaczego dla SP2-toluen samo naświetlanie laserem (bez UV) powoduje gwałtowny wzrost sygnału

NLO, w przeciwieństwie do większej ilości energii dostarczanej przez laser i światło UV – zgodnie z oczekiwaniami powinno być odwrotnie, tak jak zarejestrowano dla SP1-toluen.

Ze względu na dużą liczbę próbek poddanych badaniom, zdecydowano się na pomiary efektów ciągłego naświetlania laserem.

Na rys. 3.35 przedstawiono wyniki pomiarów właściwości nieliniowo-optycznych dla roztworów SP1 i SP2 w zależności od energii lasera. Zgodnie z oczekiwaniami ([180]) ograniczanie energii lasera (zarówno poprzez zmniejszanie przepuszczalności polaryzatora, jak również powierzchniowej gęstości mocy lasera) prowadzi do niższego sygnału drugiej harmonicznej. Natomiast dla trzeciej harmonicznej mierzonej dla roztworu polarnego SP1 zaobserwowano tendencję odwrotną niemal w całym badanym okresie, a dla roztworu niepolarnego przez niemal połowę badanego czasu. Każdorazowo sygnał trzeciej harmonicznej był znacząco niższy niż drugiej harmonicznej. Jest to jednak zjawisko naturalne, gdyż jak podano w [181] dla danej mocy lasera sygnał generowany jako druga harmoniczna uzyskuje wyższe wartości, a należy pamiętać, że różnica powierzchniowych gęstości mocy wynosiła jedynie 0.5 J/m^2 .

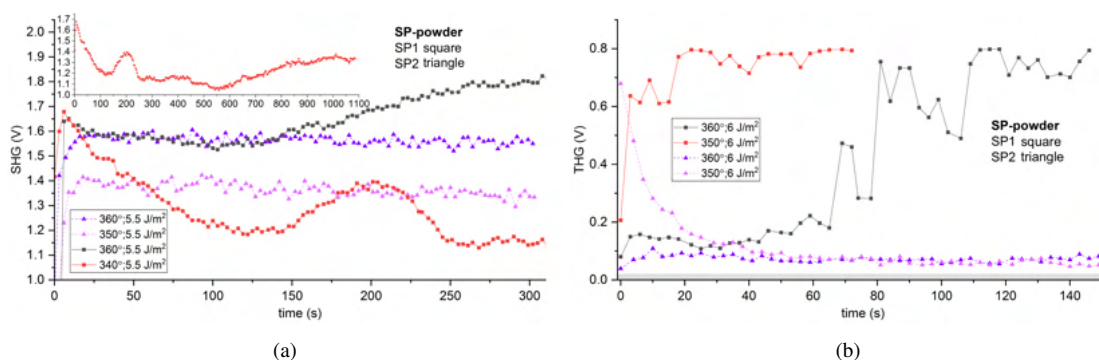


Rysunek 3.35: Wyniki generowania efektów nieliniowo-optycznych dla roztworów SP1 i SP2 w zależności od użytej do pomiarów gęstości energii lasera: (a) – SHG; (b) – THG. Naświetlanie ciągłe. W legendzie podano stosowane kąty ustawienia polaryzatora (odpowiadające za ilość docierającego promieniowania – 360° to pełna przepuszczalność) oraz powierzchniową gęstość mocy.

Spośród badanych roztworów najwyższy sygnał SHG uzyskano dla niepolarnego roztworu SP2, a sygnał THG dla SP1 w tolenu. Roztwory polarne dają stabilny sygnał SHG przez cały badany okres, natomiast w pozostałych przypadkach (SHG dla roztworów niepolarnych oraz pomiary THG dla wszystkich roztworów) sygnał jest coraz słabszy w miarę jak mija czas naświetlania laserem, najgwałtowniej spadek przebiega w ciągu pierwszych 25 s.

Na rys. 3.36 przedstawiono analogiczne pomiary dla proszków obu spiropiranów. Ponownie, tak jak dla roztworów, wyniki pomiarów SHG są zgodne z oczekiwaniami, a dla THG sygnał dla mniejszej energii docierającego promieniowania jest wyższy niezależnie od wyboru spiropiranu. Spośród badanych proszków silniejszy efekt NLO (zarówno dla SHG, jak i dla THG) uzyskano dla SP1. Warto zwrócić uwagę, że w przypadku SP2 po 20 s gwałtownie zmalał generowany sygnał trzeciej harmonicznej. Dla SHG wyniki (przy maksymalnej energii lasera) początkowo były porównywalne, dopiero po ok. 150/30 s (SHG/THG) zaczęły znacząco się różnić na korzyść SP1.

W przypadku pomiarów SHG dla jednego ustawienia lasera zdecydowano się przebadać uzyskiwane wartości sygnału w znacznie dłuższym czasie (inset na rys. 3.36(a)). W ciągu pierwszych 100 s sygnał gwałtownie spada, następnie ulega tymczasowej stabilizacji, następnie w ciągu ok. 50 s ulega zwiększeniu (do niższego poziomu niż pierwotnie), a potem znów spada. Ten poziom sygnału utrzymuje się przez długi czas, później lekko spada, by za chwilę zacząć powoli wzrastać do poziomu porównywalnego z wcześniej osiągniętym podczas wzrostu (ok. 200. s).



Rysunek 3.36: Wyniki generowania efektów nieliniowo-optycznych dla proszków SP1 i SP2 w zależności od użytej energii lasera dla pomiarów: (a) – SHG; (b) – THG. Pomiary opierały się na technice pomiarów dla proszków Kurtza-Perry'ego (zamiast szkiełek mikroskopowych zastosowano szkiełka kwarcowe).

Nieco zaskakujące są rezultaty pomiaru wielkości THG dla proszków spiropiranów w zależności od gęstości energii wiązki laserowej. Wyniki przedstawiono na rys. 3.36(b). Można było oczekiwać, że większa gęstość energii wiązki padającej spowoduje większą amplitudę obserwowanego sygnału THG [182]. Tak nie jest. Zaobserwowano mocniejszy sygnał w przypadku zmniejszonej gęstości energii – jego zmiany w funkcji czasu ekspozycji przebiegają różnie. Dla spiropiranu z podstawnikiem metoksylovym (SP2) sygnał THG rejestrowany przy pełnym oświetleniu po kilkunastu sekundach stabilizuje się na niskim poziomie; sygnał rejestrowany przy słabszym oświetleniu początkowo jest nieomal czterdnastokrotnie większy, szybko opada i po czterdziestu sekundach oba sygnały są nieomal identyczne. Dla proszku SP1 kierunek zmian jest odwrotny, przy mniejszej gęstości powierzchniowej energii wiązki padającej sygnał jest dwukrotnie większy niż rejestrowany przy większej gęstości energii wiązki, w miarę upływu czasu narasta by ustabilizować się po około 20 sekundach. Sygnał obserwowany przy pełnym oświetleniu, po około 60 sekundach zaczyna rosnać, po kolejnych 60 sekundach stabilizuje się na poziomie sygnału rejestrowanego dla słabszej wiązki. Przebieg zmian nie jest zależny od kolejności wykonania pomiarów, niezależnie od tego czy najpierw naświetlano próbkę wiązką o większej gęstości energii, czy najpierw wiązką o mniejszej gęstości energii, rezultat jest taki sam.

Mechanizm leżący u podstaw obserwowanego procesu nie jest jasny. Jedynym fizycznym czynnikiem różniącym obie sytuacje może być temperatura. Z obserwacji próbek po pomiarach wiadomo, że są one lokalnie nieco podgrzewane – większa gęstość energii

mogłaby oznaczać nieco wyższą temperaturę próbki, a to z kolei przekładać się na inny stopień termoizomeryzacji molekuł spiropiranu w próbce. By zweryfikować to przypuszczenie, konieczne byłoby przeprowadzenie bardziej szczegółowych badań – pomiarów przy większym zróżnicowaniu stosowanych gęstości energii, pomiarów z próbkami o stabilizowanej temperaturze.

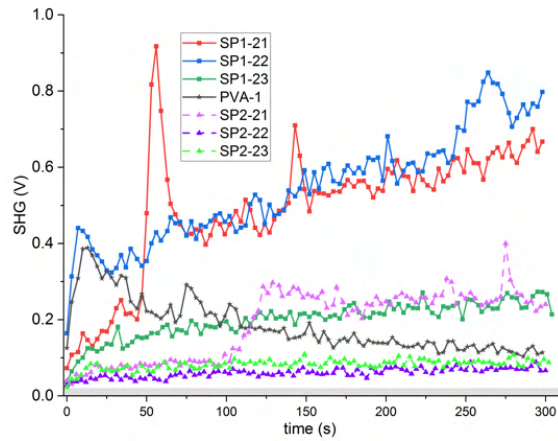
Następnym etapem badań były pomiary dla poszczególnych serii folii. Przedstawiono je na rys. 3.37, 3.38, i 3.39. Każdorazowo próbki generowały sygnał drugiej i trzeciej harmonicznej, z tym, iż SHG był na wyższym (na ogół co najmniej dwukrotnie) poziomie wartości niż THG.

Dla próbek w matrycy z PVA (rys. 3.37) najwyższe wartości sygnału SHG uzyskano dla SP1 w jego średnim (SP1-21) i maksymalnym (SP1-22) stężeniu, a spośród folii SP2 najwyższy sygnał uzyskano dla średniego stężenia (SP2-21), pozostałe folie SP2 (w tym folia o najwyższym stężeniu tego spiropiranu) nie generowały sygnału SHG. Warto zwrócić uwagę na różnice w zachowaniu się obu spiropiranów: sygnał SP1 zwykle rośnie stopniowo, natomiast próbka SP2-21 przez ok. 100 s utrzymuje stale niskie wartości, po czym w ciągu 20 s gwałtownie zwiększa sygnał SHG do pewnego poziomu, który również utrzymuje się stale na jednym poziomie. Na adnotację zasługuje także fakt, iż czysta folia PVA generuje sygnał drugiej harmonicznej, który maleje wraz z czasem; początkowo sygnał jest porównywalny z najlepszymi wynikami dla tej serii próbek, a pod koniec osiąga poziom szumu.

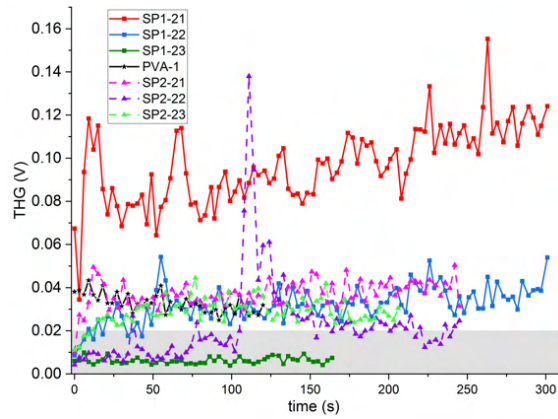
Z kolei dla wyników generowania trzeciej harmonicznej wyróżniającą się próbką jest średnie stężenie SP1; folia ta wykazuje zachowanie podobne do zachowania podczas SHG – systematyczny delikatny wzrost sygnału w czasie. Wśród folii SP2 należy zwrócić uwagę na próbkę SP2-21, która również w tym przypadku daje najwyższy sygnał spośród wszystkich folii SP2, a także folię SP2-22 (najwyższe stężenie SP2), która początkowo oscyluje wokół poziomu szumu, po ok. 100 s sygnał nagle gwałtownie wzrasta, po czym ostatecznie osiąga poziom niewiele wyższy niż na początku. Widać tu również niejako komplementarne zachowanie folii o najmniejszym stężeniu – SP1 w przypadku SHG wykazywała umiarkowany efekt NLO, w przeciwieństwie do SP2, która dawała słaby sygnał, natomiast dla THG efekt jest odwrotny: SP2 generuje umiarkowany sygnał, a dla SP1 znajduje się na poziomie szumu.

W przypadku folii w PS (rys. 3.38) część próbek nie została poddana badaniom ze względu na swą morfologię. Próbki z THF (czyli folie o numerach 24-26) miały dużo pęcherzyków gazu wbudowanych w powierzchnię, wobec czego nie udało się dla nich wykonać pomiarów. Dowód stanowi inset do rys. 3.38(a), na którym umieszczono wyniki dla próbek o największym stężeniu spiropiranów. Jak widać, sygnał był wysoki, ale w trakcie pomiaru próbka SP1-25 uległa zniszczeniu (wypaleniu), co można wiązać właśnie z obecnością pęcherzyków gazu, które zadziałały jak soczewki, zwielokrotniając uzyskiwany sygnał. Dlatego też nie zdecydowano się na wykonanie pomiarów dla pozostałych próbek o niejednorodnej morfologii, w tym czystej folii PS.

Wyniki pomiarów SHG na ogół są jednostajne – dla wszystkich folii sygnał drugiej harmonicznej rośnie równomiernie powoli w czasie. Jedynym ewenementem jest próbka SP1 o najwyższym stężeniu, która wykazuje zachowanie odmienne – sygnał początkowo gwałtownie rośnie (przez pół minuty), stabilizuje się na stosunkowo długi czas (ponad minutę), a następnie pojawiają się fluktuacje prowadzące do spadku sygnału do poziomu najniższego uzyskiwanego dla tej serii. Najlepsze rezultaty uzyskano dla średniego stężenia SP2 oraz najmniejszego stężenia SP1. Średnie stężenie SP1 i najmniejsze stężenie SP2 dają podobne wartości sygnału. Najwyższe stężenia spiropiranów ostatecznie dają najniższe wartości sygnału.

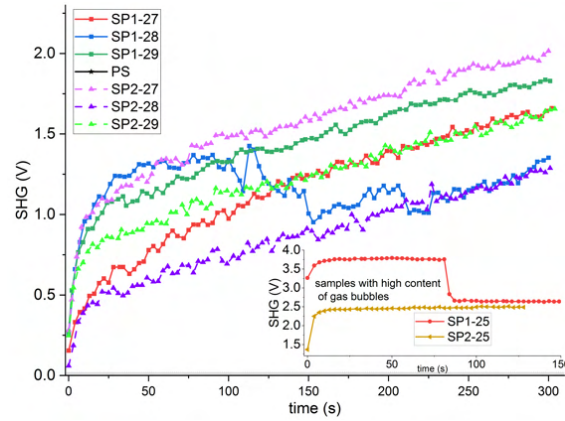


(a)

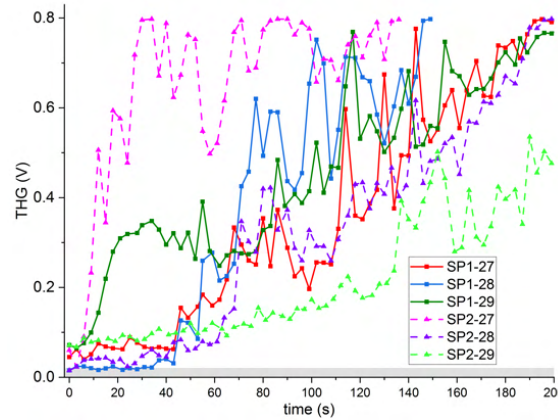


(b)

Rysunek 3.37: Wyniki pomiarów generowania efektów nieliniowo-optycznych dla serii folii w PVA dla pomiarów: (a) – SHG; (b) – THG.

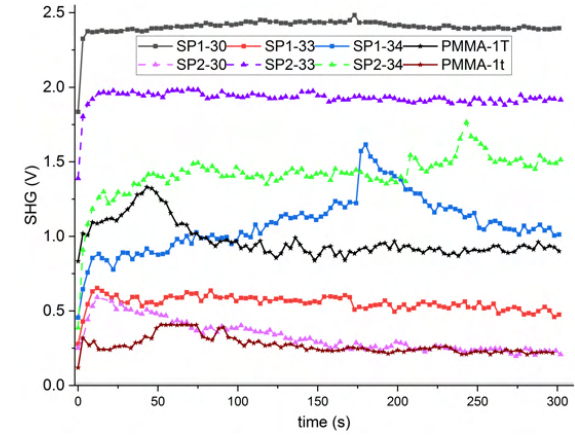


(a)

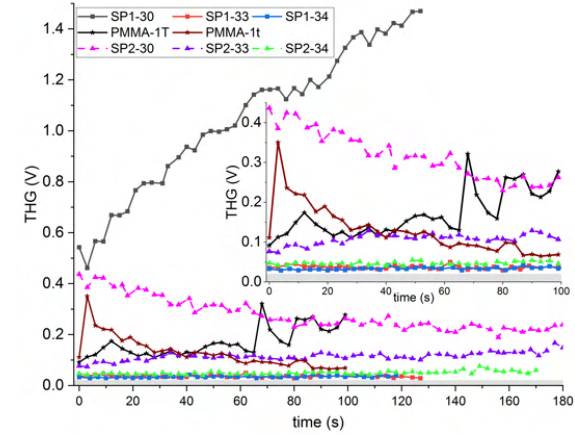


(b)

Rysunek 3.38: Wyniki pomiarów generowania efektów nieliniowo-optycznych dla serii folii w PS dla pomiarów: (a) – SHG; (b) – THG.



(a)



(b)

Rysunek 3.39: Wyniki pomiarów generowania efektów nieliniowo-optycznych dla serii folii w PMMA dla pomiarów: (a) – SHG; (b) – THG.

Pomiary THG sumarycznie dają podobny trend jak SHG, ale wyniki nie są tak stabilne jak dla SHG: pojawia się więcej odchyżeń i fluktuacji. Podobnie jak dla SHG najlepszy sygnał uzyskano dla SP2 o średnim stężeniu, natomiast dla SP1 nie można wskazać jednoznacznie najlepszego rezultatu – konieczne jest wskazanie okresu, który jest rozważany: przez pierwszą minutę pomiaru najwyższy sygnał odnotowano dla najmniejszego stężenia SP1, a później wyższe wartości generuje najwyższe stężenie tego spiropiranu. Najślabszy sygnał otrzymano dla najmniejszego stężenia SP2.

Wyniki pomiarów drugiej harmonicznej dla serii w PMMA (rys. 3.39) są dość stabilne, sygnał nie ulega zwykle dużym ani częstym fluktuacjom, jedynie dla najmniejszych stężeń spiropiranów oraz dla czystej folii w THF widać pewne odstępstwa od przeciętnego zachowania: w przypadku polimeru pojawiają się ok. 30-60 s, dla SP1 ok. 180-200 s, a dla SP2 200-220 i 230-250 s od rozpoczęcia pomiaru i objawiają się tymczasowym wzrostem uzyskiwanego sygnału. Najlepsze rezultaty uzyskano dla średniego stężenia SP1 w THF oraz średniego stężenia SP2 w toluenie. Również tutaj zaobserwowano dość wysoki sygnał dla czystej folii polimerowej, która była tworzona przy użyciu THF – wyższy niż dla średniego stężenia SP2 w THF oraz średniego stężenia SP1 w toluenie. Jak widać również tutaj występują zachowania komplementarne próbek o numerach 30 i 33 w zależności od rodzaju spiropiranu.

Sygnał generowania trzeciej harmonicznej w większości przypadków jest stabilny, choć pojawiło się więcej folii niepasujących do tworzonego trendu. SP1-30 daje najwyższy sygnał spośród wszystkich próbek, ale charakter przebiegu w czasie zupełnie odbiega od pozostałych folii, tzn. ma tendencję wzrostu w czasie. Czyste polimery wykazują częste fluktuacje sygnału, a ich odpowiedź NLO jest jedną z najwyższych. Z kolei folia SP2-30 daje najwyższy sygnał spośród folii dla tego spiropiranu, ale tutaj tendencja jest odwrotna niż dla SP1 – sygnał powoli maleje z czasem aż do osiągnięcia pewnego poziomu (w czasie ok. 60 s). Część próbek generuje bardzo słaby sygnał trzeciej harmonicznej: SP1-33, SP1-34, SP2-34.

Podsumowując pomiary efektów NLO dla folii, należy wskazać, że wyniki pomiarów dla folii PVA są najbardziej zgodne z oczekiwaniami – najsilniejszy sygnał zarejestrowano dla średnich stężeń spiropiranów (zwłaszcza SP1), choć należy zwrócić uwagę na dwa aspekty: 1) zupełnie inną charakterystykę przebiegu sygnału generowania harmonicznych w czasie dla SP1 i SP2, 2) specyficzne zachowanie czystego polimeru. Folie PMMA wykazują podobne trendy jak folie w PVA: najlepsze rezultaty dla średnich stężeń spiropiranów i dość wysoki sygnał dla czystego polimeru (zwłaszcza w przypadku pomiarów THG). Również dla folii w PS wyniki są dość zgodne: ponownie najwyższy sygnał uzyskano dla średniego stężenia (tym razem lepiej sprawdził się SP2) w toluenie. Folie w THF nie nadawały się do przeprowadzenia pomiarów z powodu swej morfologii.

Wyniki te można by próbować wytłumaczyć przy założeniu zachodzenia agregacji cząsteczek [183]. Jak wykazano w [184] tworzenie agregatów jest odwracalnym procesem i zachodzi bez problemu, gdy spiropiran umieszczony jest w polimerze. Nie znaleziono informacji na temat wpływu obecności agregatów na uzyskiwane rezultaty właściwości NLO dla spiropiranów, ale dla naftalocyjaniny [185] ich pojawienie się wzmacnia generowany sygnał NLO. Jednakże nie można przesądzać o powstawaniu agregatów spiropiranów (a na pewno nie typu J), gdyż po utworzeniu (widocznym jako zmiana zabarwienia próbki) są one na tyle stabilne, że mogą być przechowywane przez rok bez zniszczenia, a ich powrót do formy merocyjaniny jest możliwy dopiero po ogrzaniu do 80°C [186, 184] (czego podczas przeprowadzanych badań nie zrobiono), wskazując, że po wytworzeniu agregatów, sygnał NLO powinien być jednakowo duży (ewentualnie rosnąć w miarę, jak agregaty się powiększają), a nie ulegać wzrostom i spadkom w czasie pomiaru. Tym bardziej, że

nie zaobserwowano stałej zmiany zabarwienia folii po zakończeniu pomiarów świadczącej o obecności któregoś rodzaju agregatów.

Wobec powyższego, należy otrzymane wyniki odnieść do niezagregowanych spiropiranów (podczas pomiarów folie lokalnie zmieniały zabarwienie, a po ich zakończeniu po pewnym czasie wracały do pierwotnej barwy). Można jedynie przypuszczać, że cząsteczki ulegały gromadzeniu się w większe skupiska stabilizowane słabymi oddziaływaniami (np. wodorowymi), które mogły osiągać tylko pewne krytyczne rozmiary; po ich przekroczeniu taki „twór” rozpada się na mniejsze części. Gdy użyto rozpuszczalnika polarnego, składowe powstałe z takiego drugorzędowego „agregatu” stabilizowane były między sobą, tworząc skupiska nieprzekraczające jednak rozmiaru krytycznego, natomiast dla niepolarnego rozpuszczalnika ulegały dalszej destabilizacji i rozpadowi na mniejsze składowe. Tak więc finalnie średnie stężenie spiropiranu dawało stabilne „agregaty” o możliwie dużych rozmiarach, dla których odpowiedź NLO była największa; małe stężenie spiropiranu pozwalało uzyskać skupiska cząsteczek spiropiranów o mniejszych rozmiarach; duże stężenie spiropiranu w rozpuszczalniku polarnym dawało „agregaty” większe, a dla rozpuszczalnika niepolarnego mniejsze niż dla małego stężenia. Wytłumaczenie to mogłoby posłużyć do wyjaśnienia wyników uzyskanych dla większości próbek folii; oczywiście pojawiły się pewne wyjątki, które nie są zgodne z oczekiwaniami: SP2 dla PVA (THG), SP1 w PS (SHG), SP2 w PS (THG). Jednak ogólny obraz sytuacji jest spójny i zgodny z obserwacjami poczynionymi przy okazji opisu SEM powierzchni folii.

Jeśli chodzi o relatywnie wysoki sygnał odpowiedzi nieliniowej dla polimerów (zarówno PVA, jak i PMMA; dla PS nie zbadano generowania harmonicznych), problem jest trudniejszy do wyjaśnienia, gdyż jak wskazano w [187]: polimery w stanie amorficznym nie wykazują drugorzędowych efektów NLO, nawet jeśli ich cząsteczki są acentryczne; aby zaobserwować efekt NLO, należy zaburzyć izotropię ośrodka (np. przy wykorzystaniu silnego pola elektrycznego). Z kolei efekty trzeciorzędowe żądają spełnienia zupełnie innych wymagań strukturalnych: są bardzo wrażliwe na długość sprzężenia π -elektronowego [187]. Folie wytworzone w ramach niniejszej pracy nie zostały poddane żadnym zabiegom dodatkowym, mającym wymusić uporządkowanie strukturalne, dlatego też czyste folie powinny generować najwyżej efekty trzeciorzędowe. Niestety badaniom nie zostały poddane próbki polimerów, więc trudno przypuszczać, czy uzyskane rezultaty są związane z metodą wytwarzania folii, czy raczej stanowią cechę charakterystyczną dla związku chemicznego. Bowiem, jak wykazano w [187] wartości hiperpolaryzowalności β dla polimerów są niemal identyczne jak dla tworzących je merów. Jedynie w przypadku polimerów posiadających w swej strukturze grupy elektrono-donorowe (jak grupa aminowa) wartości ulegają intensyfikacji w polimerach. Badane polimery nie posiadają grup elektronodonorowych (jedynie grupa hydroksylowa obecna w merach PVA ma charakter elektronodonorowy, jeśli chodzi o wiązania typu π , natomiast wszystkie pozostałe grupy funkcyjne mają charakter elektronoakceptorowy. Tak więc bez dalszych dodatkowych badań nie można poznać przyczyn zaistniałej sytuacji. Tym bardziej, iż w literaturze nie znaleziono żadnych informacji na temat właściwości NLO badanych polimerów. Jedynie w [186] badano PMMA ze spiropiranem, choć wskazane wyniki można raczej odnieść do spiropiranu (jego agregatów), a nie polimeru. Należy jednak zwrócić uwagę, że sygnał dla polimeru czystego jest wyższy, gdy zastosowano THF jako rozpuszczalnik. Tutaj pojawia się pytanie, czy jest to zasługa tego konkretnego rozpuszczalnika, czy jednakowo dobrze zadziałałyby inne rozpuszczalniki o zwiększonej polarności. Jak wykazano w [188] w przypadku roztworów faktycznie istotne znaczenie odgrywa polarność rozpuszczalnika – polarne rozpuszczalniki powodują uzyskanie wyższych wartości generowanej drugiej harmonicznej w stosunku do rozpuszczalników niepolarnych. Należy jednak mieć na uwadze, że w przypadku folii

wpływ rozpuszczalnika powinien mieć charakter tymczasowy, rozpuszczalnik powinien odparować podczas wysychania folii.

Każdorazowo sygnał THG folii jest co najmniej dwukrotnie słabszy (PVA – nawet 7-krotnie) niż zarejestrowano podczas pomiarów SHG. Dla PVA i PS kilka folii dawało sygnał na poziomie szumu, a dla PMMA połowa próbek generowała bardzo słaby sygnał. Wyniki te można wytłumaczyć identycznie, jak miało to miejsce podczas analizy THG dla roztworów spiropiranów, tzn. że jest to zjawisko normalne przy stosowaniu niewielkich różnic mocy lasera, że sygnał SHG jest silniejszy niż THG [181]. Uzasadnieniem niewykorzystania silniejszego promieniowania dla pomiarów THG była chęć ochrony próbek przed zniszczeniem (wypaleniem).

Wnioski z badań eksperymentalnych

1. Pomiar DSC dla proszków spiropiranów wykazały większą stabilność spiropiranu pozbawionego grupy metoksylowej. Znalezione pik poniżej 50°C, który zaklasyfikowano jako proces izomeryzacji SP-MC – istotne znaczenie dla jego przebiegu ma szybkość ogrzewania próbek; obecność grupy metoksylowej nieznacznie wydłuża proces otwierania pierścienia piranu, co można wiązać ze stabilizacją tej grupy międzycząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi.
2. Folie polimerowe ze spiropiranami wykonane metodami drop-casting i solution-casting były gładkie i jednorodne (jednorodność folii poprawia się wraz ze wzrostem stężenia spiropiranu), a ponadto wykazywały zachowanie fotochromowe; polarność polimeru ma znaczenie drugorzędowe, gdyż istotny wpływ na fotochromizm próbek ma zastosowany rozpuszczalnik – użycie niepolarnego rozpuszczalnika sprzyja większym zmianom widma absorpcyjnego, jak również uwidacznia wpływ zmian stężenia spiropiranu na morfologię próbek. Rozpuszczalnik niepolarny sprzyja zwiększeniu trwałości materiału, o czym świadczą pomiary DSC, co najprawdopodobniej wynika z tworzenia wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego stabilizującego postać merocyjaniny.
3. Rejestracja skanów DSC i widm IR nie ujawnia efektów, które można by wiązać jedynie z obecnością SP. Ich charakter zdominowany jest przez właściwości polimerów tworzących matryce. Natomiast w widmie Ramana dobrze widoczne i wyodrębnione są pasma charakterystyczne dla SP. W rezultacie jako metodę badania obecności i rozkładu materiału fotochromowego w matrycy można rekomendować spektroskopię ramanowską. Z analizy widm DSC widać, że użycie rozpuszczalnika niepolarnego (toluenu) poprawia stabilność otrzymanej folii, z kolei wśród użytych polimerów najtrwalsze kompozyty zapewnia PMMA, najmniej trwałe – PVA.
4. Z pomiarów DSC i widm IR/Ramana wynika, iż spiropiran został chemicznie związany z matrycą polimerową z zachowaniem możliwości zachodzenia procesu fotochromizmu; miejsca przyłączenia do matrycy nie udało się ustalić – może to być niemal dowolne miejsce w strukturze spiropiranu za wyjątkiem atomów zaangażowanych w fotochromizm. Ujawniło się kilka nowych pasm w widmach IR próbek, które można zinterpretować jako pojedyncze wiązania spiropiran-matryca polimerowa stabilizowane dodatkowo oddziaływaniami drugorzędowymi.
5. Analiza widm UV-Vis potwierdziła, że rozpuszczalnik niepolarny lepiej stabilizował formę merocyjaniny, przecząc doniesieniom o stabilizacji tej formy wiązaniami wodorowymi w środowisku polarnym.
6. Nie znaleziono dowodów na agregację spiropiranów w badanych materiałach – dopuszcza się możliwość lokalnej agregacji, choć jej ewentualny udział jest niewielki, czego potwierdzeniem są przeprowadzone pomiary SEM oraz UV-Vis, jak również ogląd makroskopowej morfologii próbek w trakcie badań optycznych.
7. Pomiary generowanych harmonicznych potwierdziły obecność efektów NLO, zarówno drugo- jak i trzeciorzędowych harmonicznych dla badanych folii, a także proszków obu spiropiranów; ze względu na brak unifikacji wykonywania pomiarów, nie dokonano porównania z innymi związkami chemicznymi/materiałami. Wyższy sygnał NLO każdorazowo generował spiropiran bez grupy metoksylowej.
8. Naświetlanie próbek ze spiropiranami laserem indukuje lokalną fotoizomeryzację w wyniku dostarczenia energii pochodzącej od lasera powodującej wzbudzenie cząsteczki spiropiranu i jego zmiany strukturalne – naświetlanie skokowe laserem spowodowało uzyskiwanie maksymalnie ponad 65% mniejszych wartości sygnału SHG niż podczas naświetlania ciągłego. W przypadku pomiarów efektów trzeciorzędowych odnotowano wyższy sygnał NLO dla mniejszej energii lasera, co sugeruje „akumulowanie energii” przez materiał.
9. Wyniki pomiarów NLO dla roztworów spiropiranów w rozpuszczalniku polarnym wykazały niższy sygnał NLO niż dla roztworów w rozpuszczalniku niepolarnym; wytłumaczenie obserwacji wymaga założenia, iż w środowisku niepolarnym wzbudzony stan dla formy zamkniętej spiropiranu znajduje się poniżej stanu podstawowego formy otwartej.
10. Wyniki pomiarów SHG i THG wskazują, że najwyższy sygnał otrzymano dla kompozytu z PMMA, zwłaszcza tworzonego z użyciem rozpuszczalnika polarnego. Spośród badanych spiropiranów wyższy sygnał generowała cząsteczka bez grupy metoksylowej. Spiropiran SP2 z kolei dawał wyższy sygnał odpowiedzi NLO dla polimeru niepolarnego oraz roztworów (poza THG dla roztworu niepolarnego).



4. Krystalizacja

Jeśli możesz znaleźć drogę,
na której nie ma żadnych przeszkód
– prawdopodobnie wiedzie ona donikąd

Frank A. Clark

Niezwykle ważnym zadaniem jest krystalizacja badanych związków chemicznych¹; na ogół istnieją trzy główne przyczyny rozwiązywania ich struktur [199]:

1. identyfikacja nieznanego związku, również makrocząsteczek (białek, polimerów), stanowiąca dowód istnienia struktury;
2. otrzymanie informacji na temat międzyatomowych odległości i kątów (pamiętając, że dla atomu wodoru nie można precyzyjnie określić położenia);
3. uzyskanie konfiguracji absolutnej związku chiralnego.

W niniejszej pracy głównym celem przeprowadzenia krystalizacji było uzyskanie danych empirycznych na temat geometrii badanych cząsteczek spiropiranów, dla których nie zgromadzono dotychczas plików z danymi rentgenostrukturalnymi (*.cif), co pozwoliłoby w większym stopniu zweryfikować efektywność testowanych metod obliczeniowych.

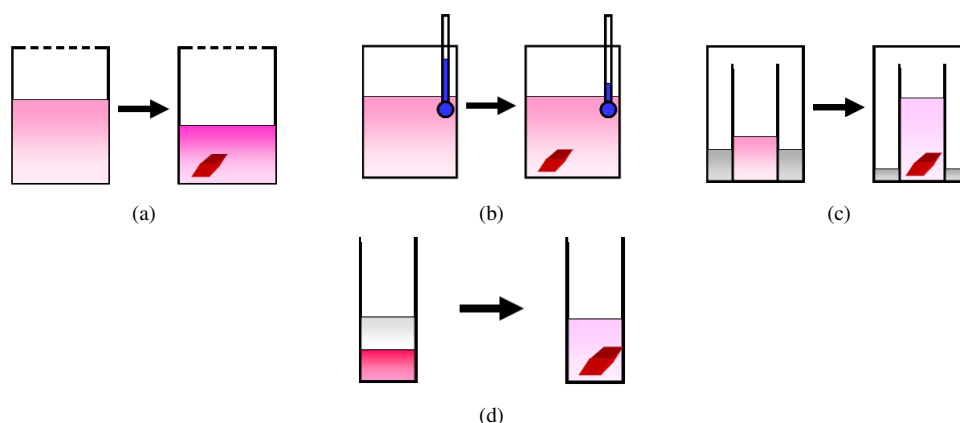
4.1 Metody krystalizacji

Istnieje wiele metod krystalizacji, jedne są wyjątkowo proste w przygotowaniu, inne korzystają ze spostrzeżenia, że w wyższej temperaturze rozpuszczalność jest większa, a jeszcze inne wymagają układu dwóch rozpuszczalników² [192]. Wszystkie one bazują na nasyconym lub niemal nasyconym roztworze, w którym kryształy mogą rosnąć powoli [191]. Niezależnie od dokonanego wyboru, wszystkie metody wiążą się z przejściem fazowym podczas przekształcenia substancji znajdującej się początkowo w roztworze, a finalnie tworzącej kryształ, gdy roztwór jest przesycony [201].

¹Więcej informacji podstawowych na temat krystalizacji można znaleźć np. w [189, 190, 191, 192, 193], natomiast na temat XRD w [194, 195, 196, 197, 198].

²Niektóre metody, jak np. VSA (z ang. *Vapor Saturation of an Antisolvent*) łączą ze sobą oba podejścia [200].

Poniżej zostaną opisane tylko te metody (zgodnie z rys. 4.1), które posłużyły do krystalizacji związków chemicznych opisanych w niniejszej pracy.



Rysunek 4.1: Testowane metody krystalizacji: (a) SlowEvaporation (SE) – Powolne Odparowanie; (b) Slow Cooling (SC) – Powolne Schładzanie; (c) Vapor Diffusion (VD) – Dyfuzja Par oraz (d) Liquid-Liquid Diffusion (LLD) – Dyfuzja Ciecz-Ciecz [192].

Powolne odparowanie (SE, z ang. *Slow Evaporation*)

Jest najprostszą metodą krystalizacji i na ogół pierwszą, która jest testowana. Polega na sporządzeniu niemal nasyconego roztworu w zlewce i przykryciu jej do czasu wykrystalizowania substancji. Może być przeprowadzana zarówno w powietrzu, jak i w obecności gazu inertnego. Zaletą tej metody jest łatwość przygotowania, natomiast jej wadą zaś konieczność posiadania znacznych ilości substancji [192, 202, 191]. Zwykle, aby polepszyć jakość i wielkość kryształów, stosuje się powolne podnoszenie temperatury w celu rozpuszczenia niemal wszystkich kryształków, a następnie bardzo powolne schładzanie [192].

Powolne schładzanie (SC, z ang. *Slow Cooling*)

Jest odmianą powolnego odparowania, w której roztwór jest nasycony dla temperatury bliskiej temperaturze wrzenia rozpuszczalnika i bardzo powoli schładzany np. na łaźni wodnej. Wariacją tej metody jest przygotowanie roztworu w temperaturze pokojowej i umieszczenie go w zimnym miejscu. Idealnym rozpuszczalnikiem jest ten, w którym dana substancja jest dobrze rozpuszczalna w wysokiej temperaturze, natomiast w niskiej temperaturze odznacza się niską rozpuszczalnością. Wadą takiego rozwiązania może być tworzenie się kryształów bliźniaczych w wysokiej temperaturze [192, 191, 199].

Dyfuzja par (VD, z nag. *Vapor Diffusion*)

Metoda ta wymaga układu rozpuszczalnik-antyrozpuszczalnik. Oba rozpuszczalniki powinny być ze sobą mieszalne, natomiast substancja ulegająca krystalizacji powinna być rozpuszczalna tylko w jednym z nich³. Przygotowuje się roztwór substancji w mniejszym pojemniczku, który umieszcza się w pojemniku większym wypełnionym antyrozpuszczalnikiem, a następnie pojemnik ten zakręca się szczelnie. Rozpuszczalnik o niższej temperaturze wrzenia będzie dyfundował, mieszając się z drugim rozpuszczalnikiem i prowadząc do tworzenia kryształów. Jedyny mankament takiego rozwiązania stanowi dobór odpowiednich rozpuszczalników [191, 192, 203].

³Istnieją dwa podejścia do temperatur wrzenia obu rozpuszczalników: na ogół uważa się, że temperatura wrzenia rozpuszczalnika powinna być wyższa niż antyrozpuszczalnika [191], część badaczy uważa, że powinno być odwrotnie [203].

Dyfuzja ciecz-ciecz (LLD, z ang. *Liquid-Liquid Diffusion*)

Odmiana metody dyfuzji par, w której istotną rolę odgrywają gęstości obu rozpuszczalników (zamiast temperatur wrzenia, które powinny jednak być dość wysokie [203]). Co istotne, rozpuszczalniki muszą być ze sobą mieszalne [204, 199]. Do pojemniczka wlewa się ciecz o większej gęstości, a na nią warstwę drugiej cieczy o mniejszej gęstości – nie ma znaczenia, w której cieczy rozpuszczana jest substancja ulegająca krystalizacji. Rozpuszczalniki będą powoli mieszać się ze sobą, doprowadzając do wytworzenia się kryształów. Wariacją tej metody jest zamrożenie dolnej warstwy przed dodaniem drugiej cieczy ze względu na ułatwienie odseparowania od siebie warstw [192, 191, 203, 199]. Zaletą tego rozwiązania jest możliwość powtarzania procedury w celu powielania kryształów, natomiast do wad można zaliczyć wysokie i niekontrolowane tempo krystalizacji [204].

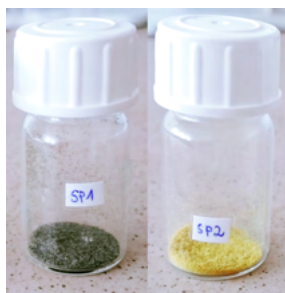
4.2 Wnioski z badań wstępnych dla pochodnych 1-naftolu

Na gruncie analizy teoretycznej podpartej wynikami własnych badań empirycznych (szczegóły znajdują się na str. 193) wykazano, że najważniejszym elementem krystalizacji jest umożliwienie swobodnego odparowania rozpuszczalnika z roztworu przy użyciu naczynia o niewielkiej powierzchni, a ponadto odseparowanie od siebie cząsteczek rozpuszczalnika i antyrozpuszczalnika w możliwie dużym stopniu, co zapewnia duża wysokość naczynia krystalizacyjnego. Badania wstępne nie wskazały na konieczność dodatkowego przesączenia roztworu. Spośród testowanych metod krystalizacji najbardziej obiecujące kryształy otrzymano metodą VD oraz SE i to na nich w głównej mierze opierać się będzie krystalizacja spiropiranów.

4.3 Krystalizacja spiropiranów

Przebieg krystalizacji spiropiranów zaplanowano w identyczny sposób jak podczas badań wstępnych, a zatem kluczowym etapem prac był wybór odpowiedniego rozpuszczalnika.

4.3.1 Wybór rozpuszczalników do krystalizacji



Rysunek 4.2: Proszki badanych spiropiranów.

	SP1	SP2
THF	bladokremowy	morski
aceton	purpurowy	granatowy
2-propanol	lekko kremowy (PR)	fioletowy (PR)
metanol	brązowawy (PR)	purpurowy (PR)
woda	X	lekko różowy (T)
etanol	brązowawy (PR)	mocno purpurowy (PR)
toluen	lekko seledynowy	seledynowy
DMSO	lekko kremowy	atramentowy
cykloheksan	X	X
chloroform	jasnoniebieski	niebieski

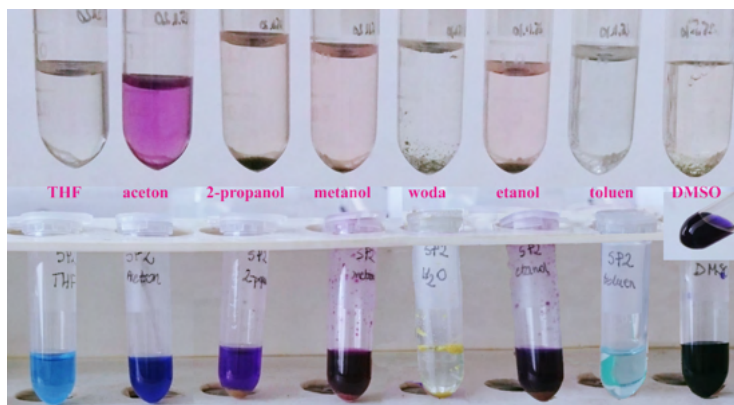
PR – powolne rozpuszczenie

(T) – trudno rozpuszczalny w temperaturze pokojowej

Tabela 4.1: Testowane rozpuszczalniki dla spiropiranów.

Dla obu badanych spiropiranów (rys. 4.2) przetestowano tożsame rozpuszczalniki jak dla obu pochodnych 1-naftolu, a dodatkowo uwzględniono cykloheksan. Obserwacje zestawiono w tabeli 4.1.

Do prób krystalizacji wykorzystane zostały aceton i THF wobec wody jako antyrozpuszczalnika, kierując się argumentacją przytoczoną podczas badań wstępnych, tzn. jasną barwą roztworów (rys. 4.3) oraz mieszalnością tych rozpuszczalników z wodą. Wybór skupiał się na polarnych rozpuszczalnikach, co miało zapewnić obecność form otwartych spiropiranów.



Rysunek 4.3: Przegład roztworów spiropiranu w różnych rozpuszczalnikach: od lewej: THF, aceton, izo-propanol, metanol, woda, etanol, toluen, DMSO. Na górze SP1, na dole SP2.

4.3.2 Przeprowadzenie krystalizacji

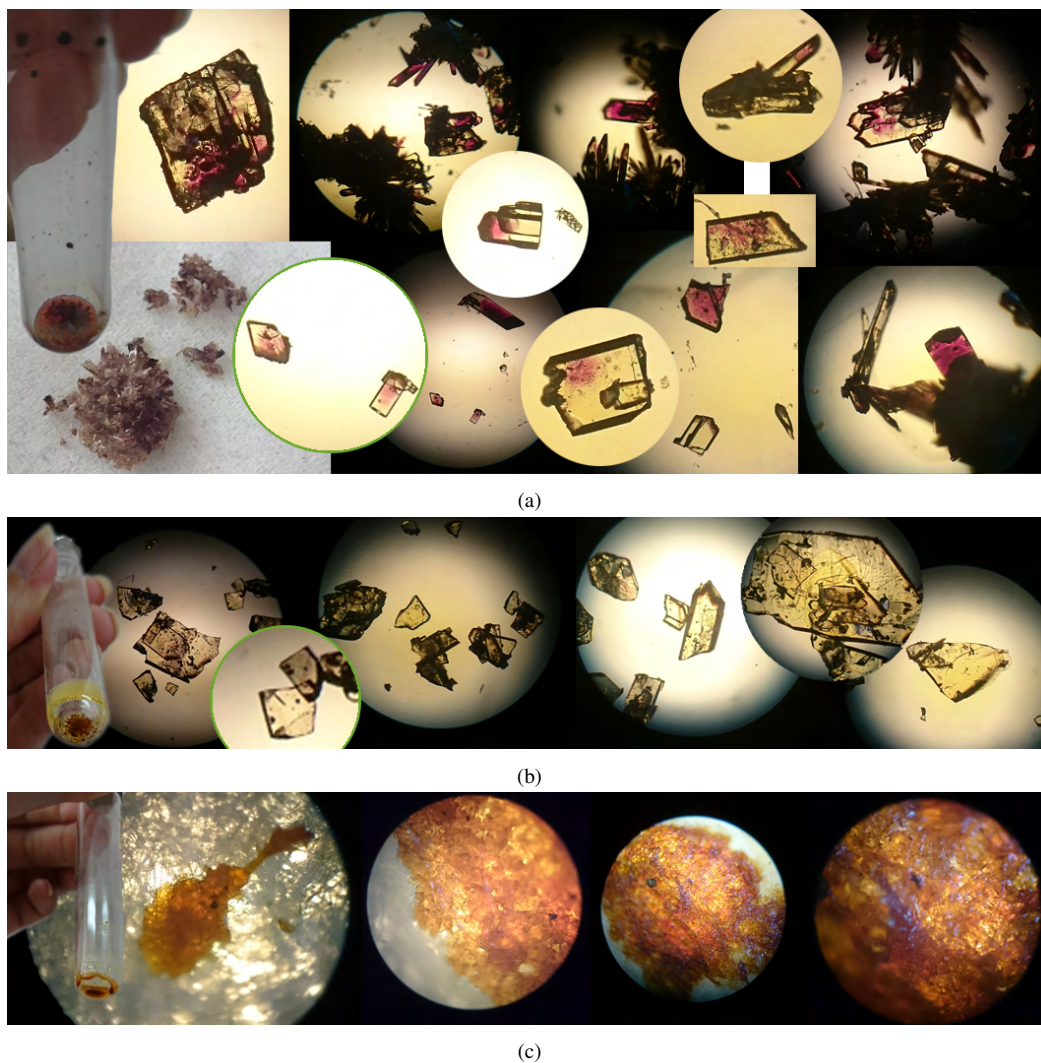
Zaproponowano dwie metody krystalizacji spiropiranu oznaczanego jako SP2: SE (w ciemności), VD dla dwóch wariantów – aceton/woda i THF/woda. Nie planowano krystalizacji spiropiranu oznaczonego jako SP1, gdyż jego struktura jest znana [205].

Wyniki przeprowadzonych krystalizacji ujawniły odmienne zachowanie spiropiranów w stosunku do badań wstępnych dla pochodnych 1-naftolu. Już w trakcie zatężenia roztworów następowała stopniowa zmiana zabarwienia roztworów (podczas krystalizacji z roztworu w acetonie/H₂O po częściowym odparowaniu zabarwienie zmieniło się na purpurowe, a następnie na czerwone). Po sześciu tygodniach – co wynikało z ilości rozpuszczalnika oraz kształtu naczynia (wąska fiolka) – wyjęto próbki. Dla THF krystalizacja okazała się zupełnie nieudana – powstała maź przypominająca wosk. Natomiast dla acetonu w obu wariantach (tzn. bez uprzedniego sączenia roztworu oraz po jego przesączeniu) udało się uzyskać kryształki. Rezultaty krystalizacji metodą VD przedstawiono na rys. 4.4.

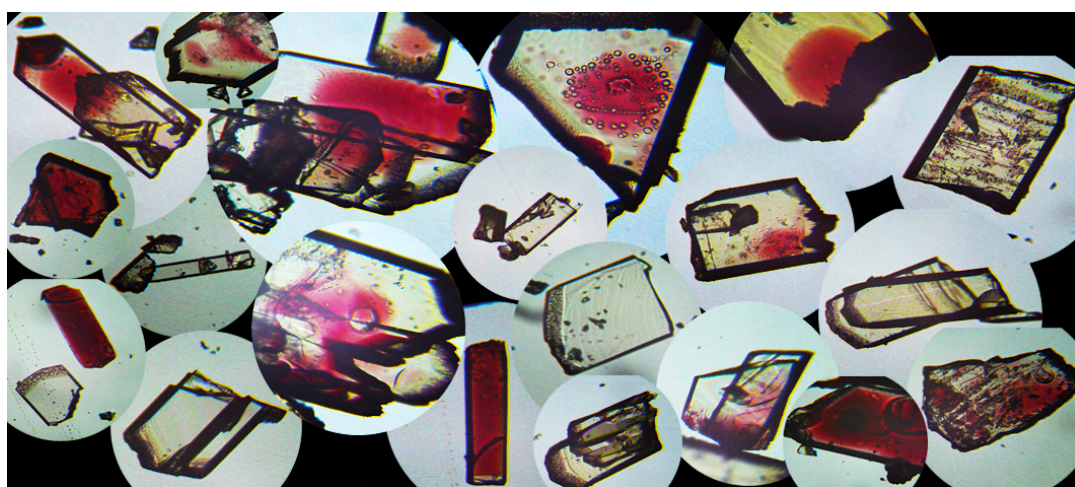
W obu badanych wariantach dla roztworu w acetonie uzyskano kryształki transparentne o morfologii płytek raczej dwuwymiarowych, podobnych do siebie. Jednak o ile krystalizacja bez sączenia pozwoliła uzyskać lekko kremowe kryształki, o tyle dla przesączonego roztworu otrzymano kremowe kryształki różniące się domieszką malinowego zabarwienia: część z nich była całkowicie kremowa, część zupełnie malinowa (jak na przykładzie „rycerza” w prawym dolnym rogu rysunku), natomiast większość miała delikatnie narastające, w pewnych obszarach kryształu, zabarwienie bez wyraźnych wtrąceń.

Wygląd kryształów uzyskanych po przesączeniu roztworu był na tyle nietuzinkowy, że postanowiono obejrzeć je pod innym mikroskopem⁴, chcąc dokonać porównania. Obserwacje potwierdziły się (rys. 4.5): widać było całkowicie kremowe oraz malinowe kryształy oraz ich hybrydy. Na tym zdjęciu jeszcze lepiej widać, że kolor jest charakterystycznym elementem monokryształu: nie ma żadnych wtrąceń świadczących o obecności inaczej zabarwionej frakcji, część zabarwiona ma różny udział w powierzchni (/objętości) kryształu oraz różni się miejscem występowania i intensywnością. Zabarwienia nie można wiązać z odbiciem światła od ścianek kryształków, w przeciwnym razie kryształki płaskie o jednym kolorze również musiałyby „zdecydować się” na któreś zabarwienie, a kryształki leżące obok siebie byłyby do siebie kolorystycznie podobne zważywszy na zbliżoną morfologię.

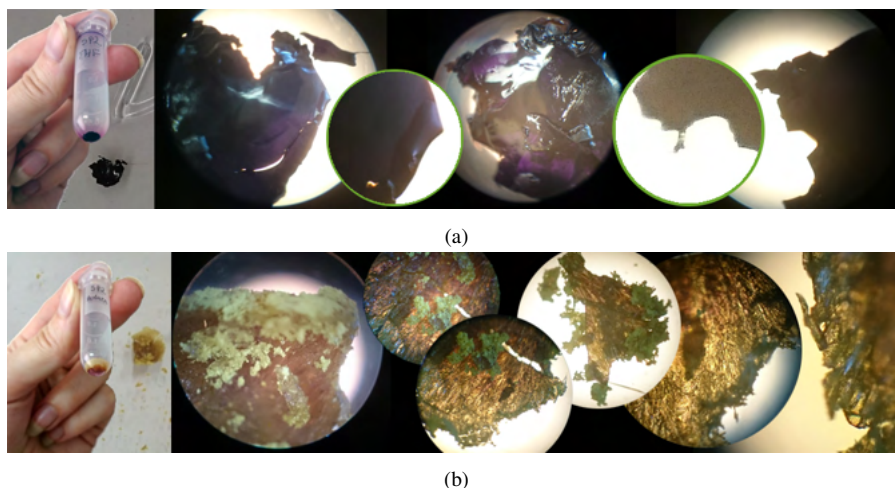
⁴Mikroskopy różniły się wiekiem; większość zdjęć pochodzi z oglądu kryształków starszym mikroskopem optycznym; natomiast zdjęcia zaprezentowane na rys. 4.5 wykonano mikroskopem cyfrowym *Bresser Biolux Touch*.



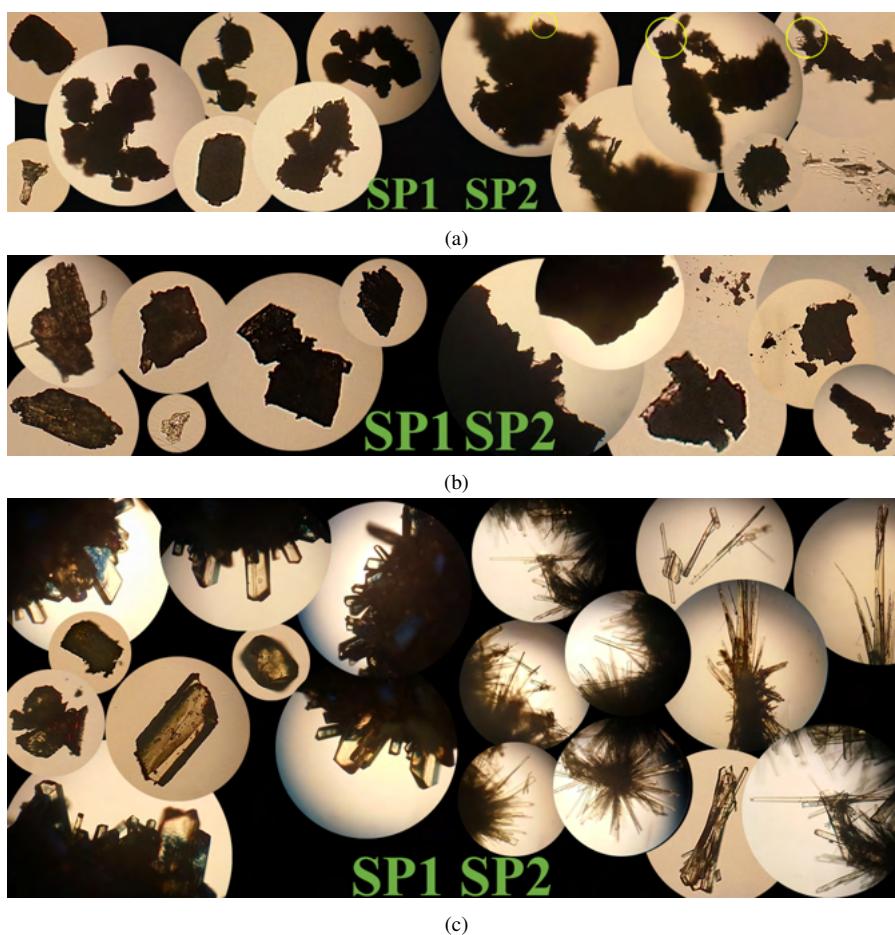
Rysunek 4.4: Przegląd kryształów SP2 (zdjęcia z mikroskopu) uzyskanych metodą VD z roztworu rozpuszczalnik/H₂O, w którym rozpuszczalnik stanowił: (a) aceton, dodatkowo sączone; (b) aceton, bez sączenia; (c) THF, bez sączenia; kryształy znajdują się na ligninie. We wszystkich wariantach przykrycie wylotu naczynia wewnętrznego miało jedno nakłucie.



Rysunek 4.5: Wygląd kryształów SP2 otrzymanych metodą VD z sączonego roztworu acetonu.



Rysunek 4.6: Zestawienie rezultatów krystalizacji (zdjęcia z mikroskopu) SP2 metodą SE z roztworu: (a) THF; (b) toluen. Roztwory były trzymane w ciemności w temperaturze pokojowej.



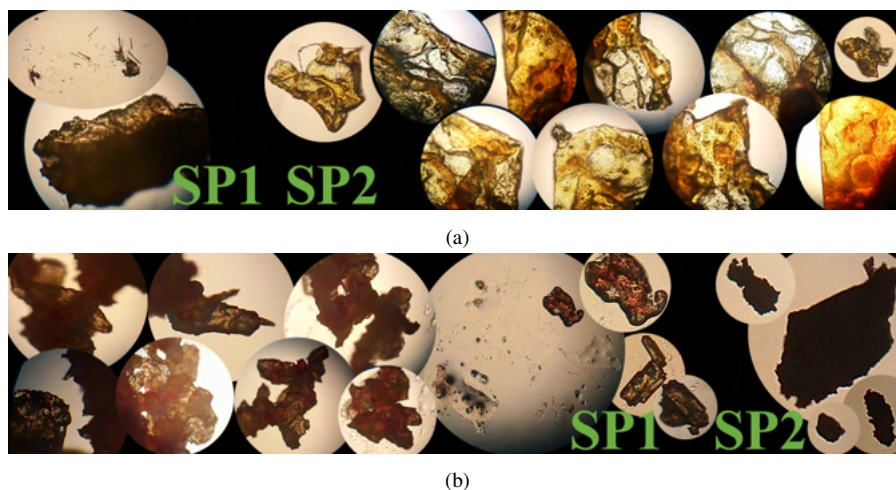
Rysunek 4.7: Zestawienie rezultatów krystalizacji (zdjęcia z mikroskopu) obu SP metodą Slow Evaporation w temperaturze pokojowej z roztworu: (a) cykloheksanu; (b) chloroformu; (c) toluenu. Po lewej stronie rysunku wyniki dla SP1, a po prawej dla SP2.

Dla metody SE, która była niejako elementem koniecznym krystalizacji z racji testowania rozpuszczalności spiropiranów, nie przeprowadzono dodatkowej filtracji, roztwory były przygotowane w eppendorfkach. Próbkę z SE wyjęto po co najmniej miesiącu (z powodu możliwie szczelnego zamknięcia pojemniczków); część z nich trzymaną była przez ponad rok, zanim w roztworze

wytworzyły się kryształy, których zdjęcia przedstawiono na rys. 4.6, 4.7 oraz 4.8. Zostaną one omówione jako trzy serie krystalizacji w celu ułatwienia ich opisu.

Dla pierwszej serii kryształów (rys. 4.6) otrzymanych w wyniku przechowywania roztworów w ciemności w temperaturze pokojowej od razu można zauważyć zupełnie różne zabarwienie kryształów i ich wygląd. Dla THF kryształy są ciemnofioletowe, smoliste i nieprzezroczyste, ale ich ścianki są wyraźnie uformowane i gładkie. Udało się znaleźć jeden monokryształek (zdjęcie z prawej strony, a obok jego powiększenie), chociaż jest on niewielki. Dla toluenu z kolei otrzymano brązowe kryształy o nieregularnej morfologii pokryte żółtym proszkiem najprawdopodobniej nieskrystalizowanego spiropiranu. Kryształki nie są w pełni przezroczyste, wyglądają na zlepek mniejszych monokryształów o brązowym zabarwieniu. Wygląd kryształów z obu krystalizacji nie jest zadowalający, w przypadku konieczności wyboru zdecydowano by się na toluen.

W serii drugiej kryształów uzyskanych w temperaturze pokojowej metodą SE (rys. 4.7) dla obu spiropiranów otrzymano podobnie wyglądające ciemnobrunatne (niemal czarne) nietransparentne kryształki (w literaturze znane są przypadki nietransparentnych monokryształów, jak np. β -krustacyjanina [201].) niezależnie od rodzaju spiropiranu i używanego rozpuszczalnika. Dla cykloheksanu dla SP1 kryształy mają kształty nieco wydłużonych koralików, a ponadto układają się na kształt bransoletki lub wisiora; dla SP2 kryształy są postrzępione i bardzo nieregularne, na ich końcach można znaleźć maleńkie monokryształki wyglądające na transparentne. Dla chloroformu kryształy są podobne, nietransparentne, ale o zdefiniowanych krawędziach; dla SP1 kryształy są nieco jaśniejsze, z przebłyskami jaśniejszego koloru. Najlepiej wyglądają kryształy otrzymane przy zastosowaniu toluenu; zwłaszcza SP1 wykryształizował do przezroczystych dwuwymiarowych bloczków wyrastających z nieokreślonego tworu o ciemnym zabarwieniu. Kryształki te są ładne, czyste, bez wtrąceń i rys. Z kolei dla SP2 powstały kryształki o morfologii przypominającej nitki lub igły, układające się w pióropusze; sporo jest brunatnego zabarwienia, ale na jego końcu pojawiają się bezbarwne wąskie płytki wydłużone w jednym kierunku. Również dla tej serii najlepiej sprawdził się toluen.



Rysunek 4.8: Zestawienie rezultatów krystalizacji (zdjęcia z mikroskopu) obu SP metodą SE trwającej ponad rok w temperaturze 5°C z roztworu: (a) THF; (b) toluenu.

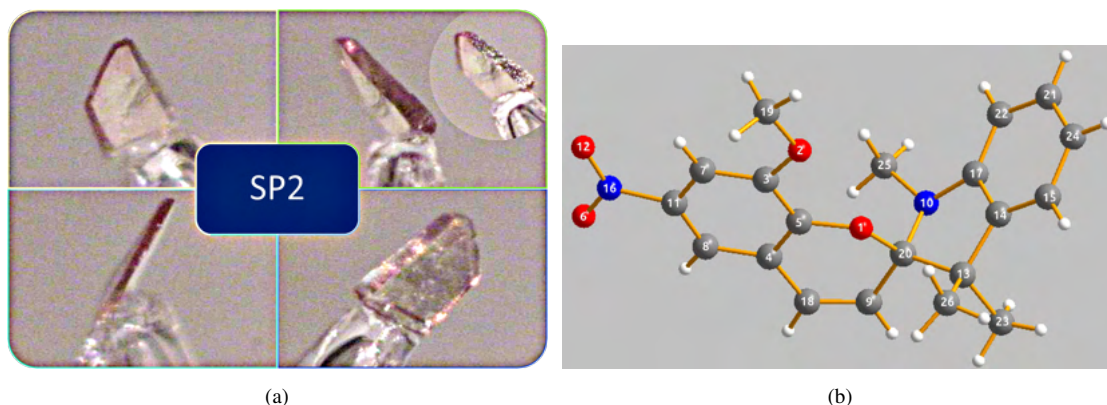
Trzecia seria wyników (rys. 4.8) stanowi zestawienie krystalizacji obu spiropiranów w obniżonej temperaturze; uzyskane tutaj wyniki stanowią niejako swoje przeciwieństwa. Dla roztworu w THF kryształy SP1 nie powstały – odnotowano dwa twory w postaci ciała stałego, z czego jeden (w lewym górnym rogu rysunku) stanowi zgrupowanie maleńkich kryształków, które najprawdopodobniej w późniejszym etapie uległyby połączeniu w większy twór; natomiast SP2 wykryształizowało w duże skupiska połączonych ze sobą monokryształów o różnorodnym zabarwieniu – niemal bezbarwne, kremowe, pomarańczowe lub też lekko brunatne – oraz kształtach

i wielkościach; wyraźnie widać miejsca zespolenia i poszczególne frakcje składowe. Dla roztworu toluenu sytuacja jest przeciwna – SP2 niemal nie wykrystalizował, powstały ciemne, niemal czarne nietransparentne twory o raczej regularnych kształtach; za to SP1 uległ krystalizacji do brunatno-różowych kryształów dwuwymiarowych o ustalonych, chociaż nieregularnych kształtach.

Tak więc spośród wszystkich serii krystalizacji metodą SE dla SP2 najładniejsze kryształy powstały w obniżonej temperaturze z roztworu THF, dla SP1 zaś najlepiej sprawdziła się krystalizacja w roztworze toluenu dla temperatury pokojowej⁵. Należy zauważyć, że wygląd kryształów dla obu metod, tzn. VD i SE, dał zupełnie inaczej wyglądające kryształy. Z kolei podsumowując wszystkie rezultaty krystalizacji dla spiropiranów, do badań XRD wybrano kryształek wytworzony metodą VD z przesączonego roztworu acetonu. Nie udało się ustalić, czym są spowodowane lokalne zmiany zabarwienia kryształków; kryształek wybrany do badań w jednym wymiarze był lekko różowy, natomiast jego węższa ściana wykazała mocniejsze zabarwienie, co doskonale widać na rys. 4.9(a).

Tabela 4.2: Dane krystalograficzne i szczegóły dotyczące rozwiązywania struktury dla kryształu SP2.

rozwiązanie struktury	<i>SHELXS-97</i> (Sheldrick, 1990)
udokładnienie struktury	<i>SHELXL-97</i> (Sheldrick, 1997)
wzór empiryczny	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₄
ciężar cząsteczkowy	352.38
temperatura	293(2) K
długość fali promieniowania	1.54184
typ promieniowania	CuK α
układ krystalograficzny	jednoskośny
grupa przestrzenna	C 2/c
wymiary komórki elementarnej	$a = 25.6856(12)$, $\alpha = 90.00^\circ$ $b = 19.4505(9)$, $\beta = 102.780(5)^\circ$ $c = 7.2313(4)$, $\gamma = 90.00^\circ$
objętość	3523.2(3) Å ³
Z	8
obliczona gęstość	1.329 g/cm ³
współczynnik absorpcji	0.766
F(000)	1488
zakres kąta teta	4.55-67.41
indeksy limitujące	$-22 < h < 30$, $-21 < k < 23$, $-8 < l < 8$
zebrane refleksy	3156
niezależne refleksy	2282
metoda udokładniania	pełno-macierzowa najmniejszych kwadratów dla F ²
dane/ograniczenia/zmienne	3156/0/240
ostateczne indeksy R [$I > 2 \sigma(I)$]	$R = 0.0457$, $wR = 0.1171$
indeksy R (wszystkie dane)	$R = 0.0668$, $wR = 0.1297$



Rysunek 4.9: Rozwiązana struktura SP2 (a) monokryształ poddany badaniom XRD; (b) numeracja atomów w strukturze.

Dyfrakcja XRD dla monokryształu (rys. 4.9) wykazała, że należy on do układu krystalograficznego jednoskośnego, do grupy przestrzennej C2/c. Wymiary komórki elementarnej (rys. 4.9(a)) są

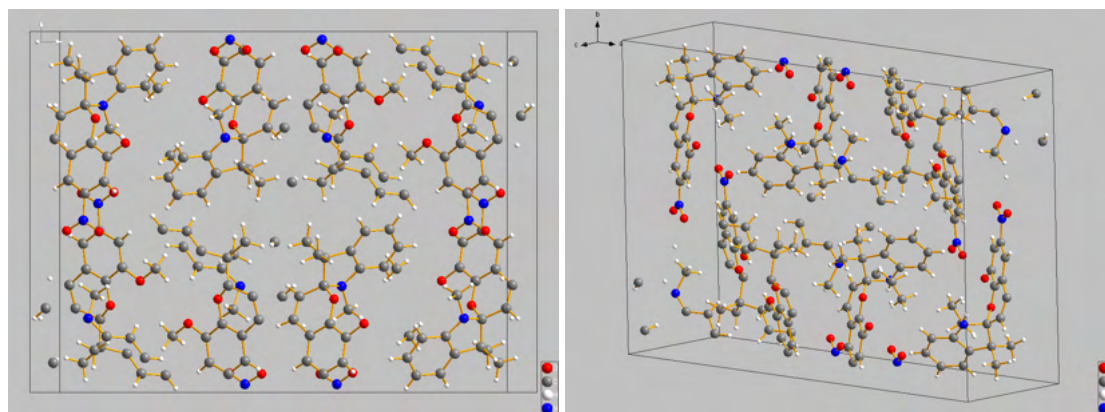
⁵Każdorazowo rozmiar kryształów nie przekraczał 2 mm.

następujące: $a = 25.6856(12)\text{\AA}$, $b = 19.4505(9)\text{\AA}$, $c = 7.2313(4)\text{\AA}$, $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$, $\beta = 102.780(5)^\circ$, objętość komórki elementarnej wynosi $3523.2(3)\text{\AA}^3$, w pojedynczej komórce elementarnej znajduje się 8 cząsteczek. Dodatkowe informacje są zawarte w tabeli 4.2.

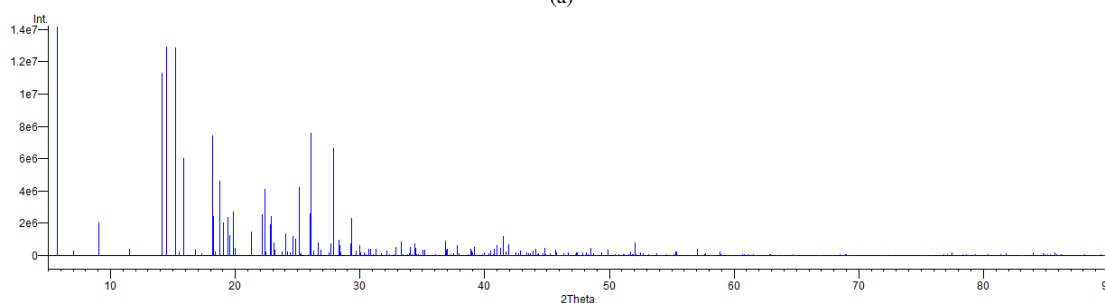
Struktura SP2 składa się z dwóch części – benzopiranu z podstawnikiem nitrowym oraz grupą metoksyłową, a także 3,3-dimetyloindolu z podstawnikiem metylowym do atomu azotu – sprzężonych ze sobą za pomocą wspólnego atomu węgla C20.

Długości wiązań w pierścieniu benzopiranu wynoszą od $1.320(3)\text{\AA}$ (C9-C18) do $1.494(3)\text{\AA}$ (C9-C20); pierścień piranu wykazuje większe wahania długości wiązań (są nimi wartości ekstremalne pierścienia chromenu) niż pierścień benzenowy, dla którego długości wiązań C-C są bardziej do siebie zbliżone $1.367(3)$ - $1.401(2)\text{\AA}$ (C8-C11 – C3-C5). Kąty walencyjne obu pierścieni składowych tej części spiropiranu są podobnej wartości (poza kątem z atomem spiro O1-C20-C9, który wynosi $109.84(15)^\circ$) i są z zakresu $117.04(17)$ - $122.34(18)^\circ$ (C5-C4-C18 – C18-C9-C20).

Z kolei 3,3-dimetyloindol można dalej rozłożyć na pirol z podstawnikami metylowymi oraz benzen. W pierścieniu pirolu długości wiązań wynoszą od $1.387(3)\text{\AA}$ (C14-C17) do $1.564(3)\text{\AA}$ (C13-C20), a wartości kątów walencyjnych od $100.64(15)^\circ$ (C14-C13-C20) do $109.93(17)^\circ$ (C14-C17-N10). Pierścień benzenu w indolu jest podobny do pierścienia benzenowego tworzącego chromen: kąty walencyjne wynoszą od $108.0(2)^\circ$ (C17-C22-C21) do $121.4(2)^\circ$ (C22-C21-C24), a długości wiązań od $1.371(3)\text{\AA}$ (C14-C15) do $1.401(3)\text{\AA}$ (C15-C24).



(a)



(b)

Rysunek 4.10: Wyniki pomiarów XRD dla SP2 (a) komórka elementarna; (b) dyfraktogram.

Obecność podstawników sprawia, że pojawiają się nowe typy wiązań. I tak: wiązania C-N mają długości $1.448(3)\text{\AA}$ oraz $1.461(3)\text{\AA}$, z tym, że dłuższe wiązanie występuje dla podstawnika nitrowego, nie metylowego. Wiązania N-O w grupie nitro mają $1.217(2)\text{\AA}$ oraz $1.222(2)\text{\AA}$. Wiązanie C-O łączące benzen z grupą metoksyłową jest długości $1.359(2)\text{\AA}$. Dla podstawników metylowych wiązania C-C w pirolu mają $1.546(3)$ oraz $1.525(3)\text{\AA}$, wiązanie C-N (również w pirolu) $1.448(3)\text{\AA}$, a wiązanie C-O grupy metoksyłowej $1.428(2)\text{\AA}$. Warto wspomnieć, że kąty walencyjne C-N-O łączące atom węgla benzenu z grupą nitrową wynoszą $119.06(18)^\circ$ oraz $118.33(17)^\circ$, a kąt

C-O-C grupy metoksylowej ma 117.65(14)°.

Tabela 4.3: Długości wiązań (Å) i wartości kątów walencyjnych (°) dla struktury SP2.

Długości wiązań				Wartości kątów walencyjnych					
atomy	długość	atomy	długość	atomy	wartość	atomy	wartość	atomy	wartość
O1 C5	1.355(2)	C17 C22	1.383(3)	C5 O1 C20	119.24(13)	C26 C13 C20	112.64(17)	C24 C21 H21	119.3
O1 C20	1.476(2)	C18 H18	0.9300	C3 O2 C19	117.65(14)	C23 C13 C20	110.50(18)	C22 C21 H21	119.3
O2 C3	1.359(2)	C19 H19A	0.9600	O2 C3 C7	125.33(16)	C15 C14 C17	120.80(19)	C21 C22 C17	118.0(2)
O2 C19	1.428(2)	C19 H19B	0.9600	O2 C3 C5	115.74(15)	C15 C14 C13	130.20(19)	C21 C22 H22	121.0
C3 C7	1.380(3)	C19 H19C	0.9600	C7 C3 C5	118.92(16)	C17 C14 C13	108.97(16)	C17 C22 H22	121.0
C3 C5	1.401(2)	C21 C24	1.376(4)	C5 C4 C8	119.33(17)	C14 C15 C24	118.4(2)	C13 C23 H23A	109.5
C4 C5	1.387(2)	C21 C22	1.381(3)	C5 C4 C18	117.04(17)	C14 C15 H15	120.8	C13 C23 H23B	109.5
C4 C8	1.398(3)	C21 H21	0.9300	C8 C4 C18	123.63(17)	C24 C15 H15	120.8	H23A C23 H23B	109.5
C4 C18	1.450(3)	C22 H22	0.9300	O1 C5 C4	122.10(16)	O6 N16 O12	122.61(19)	C13 C23 H23C	109.5
O6 N16	1.217(2)	C23 H23A	0.9600	O1 C5 C3	116.49(15)	O6 N16 C11	119.06(18)	H23A C23 H23C	109.5
C7 C11	1.393(3)	C23 H23B	0.9600	C4 C5 C3	121.35(16)	O12 N16 C11	118.33(17)	H23B C23 H23C	109.5
C7 H7	0.9300	C23 H23C	0.9600	C3 C7 C11	118.81(17)	C22 C17 C14	121.1(2)	C21 C24 C15	120.3(2)
C8 C11	1.367(3)	C24 H24	0.9300	C3 C7 H7	120.6	C22 C17 N10	128.98(19)	C21 C24 H24	119.8
C8 H8	0.9300	C25 H25A	0.9600	C11 C7 H7	120.6	C14 C17 N10	109.93(17)	C15 C24 H24	119.8
C9 C18	1.320(3)	C25 H25B	0.9600	C11 C8 C4	118.43(17)	C9 C18 C4	120.52(18)	N10 C25 H25A	109.5
C9 C20	1.494(3)	C25 H25C	0.9600	C11 C8 H8	120.8	C9 C18 H18	119.7	N10 C25 H25B	109.5
C9 H9	0.9300	C26 H26A	0.9600	C4 C8 H8	120.8	C4 C18 H18	119.7	H25A C25 H25B	109.5
N10 C17	1.404(3)	C26 H26B	0.9600	C18 C9 C20	122.34(18)	O2 C19 H19A	109.5	N10 C25 H25C	109.5
N10 C20	1.446(3)	C26 H26C	0.9600	C18 C9 H9	118.8	O2 C19 H19B	109.5	H25A C25 H25C	109.5
N10 C25	1.448(3)			C20 C9 H9	118.8	H19A C19 H19B	109.5	H25B C25 H25C	109.5
C11 N16	1.461(3)			C17 N10 C20	107.65(15)	O2 C19 H19C	109.5	C13 C26 H26A	109.5
O12 N16	1.222(2)			C17 N10 C25	119.75(18)	H19A C19 H19C	109.5	C13 C26 H26B	109.5
C13 C14	1.505(3)			C20 N10 C25	121.13(17)	H19B C19 H19C	109.5	H26A C26 H26B	109.5
C13 C26	1.525(3)			C8 C11 C7	122.95(18)	N10 C20 O1	109.17(14)	C13 C26 H26C	109.5
C13 C23	1.546(3)			C8 C11 N16	119.04(17)	N10 C20 C9	112.18(16)	H26A C26 H26C	109.5
C13 C20	1.564(3)			C7 C11 N16	117.97(17)	O1 C20 C9	109.84(15)	H26B C26 H26C	109.5
C14 C15	1.371(3)			C14 C13 C26	114.77(19)	N10 C20 C13	103.04(15)		
C14 C17	1.387(3)			C14 C13 C23	108.14(17)	O1 C20 C13	103.90(14)		
C15 C24	1.401(3)			C26 C13 C23	109.8(2)	C9 C20 C13	118.08(16)		
C15 H15	0.9300			C14 C13 C20	100.64(15)	C24 C21 C22	121.4(2)		

Wnioski z krystalizacji

1. Na podstawie badań wstępnych dla dwóch pochodnych 1-naftolu spośród czterech testowanych metod krystalizacji (SE, SC, VD, LLD) wyłoniono dwie – powolne odparowanie oraz dyfuzję par – dla krystalizacji spiropiranów.
2. Metodą VD dla przesączonego roztworu acetonu otrzymano monokryształ zamkniętej formy SP2, który poddano badaniom XRD; udało się rozwiązać jego strukturę, tym samym pozyskano dane strukturalne służące jako referencyjne dla analizy optymalizacji geometrii przeprowadzonej w części obliczeniowej niniejszej pracy.
3. Na chwilę pisania niniejszej pracy nie udało się uzyskać struktur monokryształów żadnego ze spiropiranów w postaci merocyjaniny – otrzymano monokryształy z roztworów spiropiranów, lecz nie przeprowadzono jeszcze dalszych badań w celu identyfikacji skryształizowanego związku chemicznego. Należy zauważyć, że znacznie trudniej uzyskać monokryształy formy otwartej spiropiranu, stąd trudności w ich krystalizacji.



Część obliczeniowa

	Obliczenia – tytułem wstępu	115
5	Model SCRF	119
5.1	Optymalizacja geometrii	
5.2	Relacje energetyczne	
5.3	Symulacja widm	
5.4	Właściwości NLO	
6	Model ONIOM	149
6.1	Optymalizacja geometrii	
6.2	Analiza energii	
6.3	Symulacja widm	
6.4	Właściwości NLO	



Obliczenia – tytułem wstępu

Żadne zadanie nie jest szczególnie trudne,
jeśli podzielisz je na mniejsze podzadania.

Henry Ford

Prace obliczeniowe do pracy doktorskiej zostały zrealizowane z użyciem z pakietu *Gaussian* w dwóch wersjach: 2009 (wersja D.03) (obliczenia wykonywane lokalnie) oraz 2016 (wersja A.03 dostępna we Wrocławskim Centrum Sieciowo-Superkomputerowym) [206]. Badaniom teoretycznym poddano wybrane izomery cząsteczek spiropiranów przedstawionych w rozdziale I, ponieważ w szczególności dla cząsteczki merocyjaniny istnieje wiele różnych jej izomerów. Po analizie zawartej w rozdziale dotyczącym spiropiranów (sekcja o izomerach merocyjaniny – str. 43) do obliczeń wybrano dwa najbardziej stabilne izomery różniące się orientacją atomu tlenu grupy chromenowej w odniesieniu do atomu azotu grupy indolowej: pierwszy wariant to ten, w którym oba atomy znajdują się po tej samej stronie cząsteczki (izomer TTC), a drugi, w którym znajdują się po przeciwnych stronach mostka utworzonego z podstawionego etanu (izomer TTT). Ponadto, dla badanych cząsteczek rozważano możliwe grupy symetrii; obliczenia wykazały, że dla obu merocyjanin (MC1 i MC2) możliwe są dwa izomery różniące się symetrią, tzn. posiadający płaszczyznę symetrii – C_s – oraz mający najniższą możliwą symetrię – C_1 –, podczas gdy dla ich form zamkniętych istnieje tylko jeden wariant – symetria C_1 .

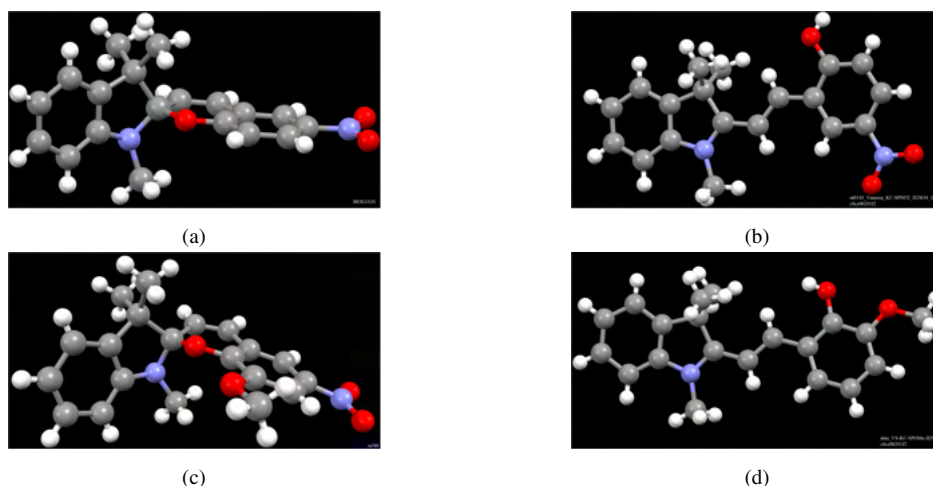
Obliczenia wykonano metodą DFT z kilkoma funkcjonałami: popularnym funkcjonałem hybrydowym

B3LYP [207, str. 42][208][209], funkcjonałem uwzględniającym oddziaływania dalekozasięgowego CAM-B3LYP [210], a także przy użyciu dwóch funkcjonałów uwzględniających poprawki dyspersyjne⁶, tj. APF-D [212] oraz ω B97X-D [213] w dwóch, różniących się wielkością, bazach funkcyjnych [214, 215]: 6-31G(d) (oznaczanej jako MB) oraz 6-311++G(2d,2p) (oznaczanej jako DB). Uznano, że bardziej efektywną metodą będzie ta, która da geometrię bardziej zgodną z geometrią uzyskaną z plików *.cif. Ze względu na to, iż nie wszystkie badane cząsteczki zostały

⁶Oddziaływanie dyspersyjne polega na przyciąganiu (w wyniku polaryzacji) pomiędzy obojętnymi fragmentami spowodowanym fluktuacjami kwantowej gęstości elektronowej [211].

skatalogowane w bazach krystalograficznych, należało dokonać wyboru cząsteczek referencyjnych o geometriach w możliwie dużym stopniu tożsamyh z geometriami badanych cząsteczek. Dlatego też wybrano:

- dla SP1 cząsteczkę spiropiranu o identycznym składzie jak badana cząsteczka, co można zweryfikować, patrząc na rys. 4.11(a);
- dla MC1 cząsteczkę, w której atom tlenu przyłączony do nitrobenzenu jest dodatkowo stabilizowany atomem wodoru, tworząc wiązanie hydroksylowe; cząsteczka została przedstawiona na rys. 4.11(b) – jak widać jest to izomer TTC; w pliku *.cif znajduje się ponadto kwas siarkowy (VI), którego obecność była tłumaczona stabilizowaniem tej formy spiropiranu [216];
- dla SP2 cząsteczkę tożsamą z obliczeniową, którą udało się skryształizować w ramach niniejszej pracy (szczegóły krystalizacji można znaleźć w rozdziale 4); została ona przedstawiona na rys. 4.11(c);
- dla MC2 wybrano cząsteczkę niemal identyczną z badaną (rys. 4.11(d)); jedyną różnicą jest brak grupy nitrowej w pierścieniu nitrobenzenowym



Rysunek 4.11: Eksperymentalne spiroirany: (a) – SP1; (b) – MC1; (c) – SP2 oraz (d) – MC2.

Dla izomeru różniącego się przestrzennym ułożeniem obu części tworzących cząsteczkę w stosunku do struktury eksperymentalnej, a więc izomeru TTC, parametry geometryczne dla pierścienia nitrobenzenowego zostały ustalone jako wzajemne relacje atomów (np. długość wiązania C-O), niezależnie od ich położenia względem reszty cząsteczki; ten tok rozumowania był stosowany dla całego pierścienia nitrobenzenu, co sprawiło, że bez względu na wybór izomeru, eksperymentalne parametry geometryczne dla poszczególnych wiązań i kątów walencyjnych były jednakowe.

Obliczenia przeprowadzono możliwie kompleksowo, tzn. zarówno dla swobodnych cząsteczek, ale także dla cząsteczek umieszczonych w roztworach opisywanych przez dwa modele: prostszy model SCRF [217], w którym rozpuszczalnik definiowany jest przez charakteryzującą go stałą dielektryczną (rezultaty zgromadzono w rozdziale 5) oraz bardziej złożony obliczeniowo model ONIOM [218] (wyniki w rozdziale 6), w którym definiuje się konkretnie położenia i postać cząsteczek rozpuszczalnika. Niezależnie od wyboru modelu jako rozpuszczalnik wybrano trzy popularne polimery: alkohol poliwinylowy (PVA), polistyren (PS) oraz poli(metakrylan metylu) (PMMA)⁷.

W przypadku obliczeń SCRF, zastosowano model PCM [219]; do opisu rozpuszczalników posłużyły parametry EPS (statyczna stała dielektryczna rozpuszczalnika) oraz EPSINF (optyczna stała dielektryczna rozpuszczalnika); wartości wybrane do obliczeń przedstawione zostały w tabeli 4.4. Parametr RSOLV nie został zdefiniowany dla polimerów, stąd też obliczenia zostały wykonane dla domyślnej wartości, tzn. dla cząsteczki wody [220].

⁷Testowano dwa zestawy parametrów definiujących polimery; ich opis i analiza znajdują się w Dodatkach na str. 208.

Wybór wartości stałej dielektrycznej jako średniej arytmetycznej danych miał na celu ustalenie pojedynczej wartości dla całej serii obliczeń, gdyż jak wiadomo, wartość stałej dielektrycznej zależy m.in. od temperatury oraz częstości [221, str. 402]. Jak wykazano w [222], stała dielektryczna PVA ma wartość rosnącą wraz ze wzrostem temperatury (od ok. 2 do ok. 4), natomiast malejącą ze wzrostem częstości. Tendencja ta (spadek wartości stałej dielektrycznej ze wzrostem częstości) jest charakterystyczna również dla pozostałych dwóch badanych polimerów (dla PS od ok. 3.5 do ok. 2 [223], a dla PMMA od ok. 7 do ok. 2 [224]) oraz w kompozytach tworzonych z tych polimerów [225, 226]. w związku z tym niemal każde z obliczeń wymagałoby innej wartości, zwłaszcza w przypadku obliczeń właściwości NLO, co znacząco utrudniłoby analizę wyników i poszukiwań zależności między nimi.

Tabela 4.4: Parametry wykorzystane do obliczeń w modelu PCM.

	PVA	PS	PMMA
ϵ	4.12 [227]	2.7*	2.87**
ϵ_{inf}	2.2500	2.5262	2.2180
n [228]	1.5000	1.5894	1.4893

* jako średnia arytmetyczna danych z [229];

** jako średnia arytmetyczna danych z [230].

Obliczenia dla modelu polaryzowalnego ośrodka ciągłego (PCM) nie wyczerpują analizy modeli rozpuszczalnikowych zaplanowanych do zrealizowania w niniejszej pracy doktorskiej. Rozważany jest także mniej popularny model ONIOM, który nie został jeszcze szczegółowo zweryfikowany (zapewne ze względu na duży czas obliczeń i wymagania sprzętowe). Dla spiropiranów znaleziono tylko jedną publikację, dotyczącą polimeru złożonego z β -cyklodekstryn [231], jednakże skupia się ona głównie na fotochromizmie, wykorzystując obliczenia NBO oraz TD (analiza energii i lokalizacji orbitali HOMO-LUMO oraz symulacja widm absorpcyjnych). Istnieje także publikacja [232], w której badane jest zachowanie spiropiranów w środowisku wodnym, ale dotyczy ono zupełnie innego zjawiska – hydrolizy spiropiranów. Ponadto, brak jest złożonych analiz porównawczych dla modeli rozpuszczalnikowych, znaleziono tylko jedno doniesienie literaturowe opisujące jednocześnie dość złożone obliczenia PCM i ONIOM [233] – jednak dotyczy ono obliczeń potencjału redoks dla pierścieni ferrocenu umieszczonych na podłożu z krzemu.

W ramach pracy doktorskiej zaplanowano kilka różnych obliczeń ONIOM, które dotyczą pojedynczej cząsteczki spiropiranu w otoczeniu kilku cząsteczek monomerów dla każdego w wybranych polimerów; ich liczba wynika ze stosunków molowych reagentów stosowanych podczas badań empirycznych, a celem badań była chęć odwzorowania w stopniu maksymalnym zależności eksperymentalnych. Obliczenia ONIOM zostały zaprojektowane jako trój etapowe: najpierw struktura danego związku chemicznego została zoptymalizowana mechaniką molekularną przy użyciu pola siłowego UFF [234], aby ustalić przybliżone położenia poszczególnych cząsteczek, następnie zoptymalizowana w modelu ONIOM bez uwzględniania w jakikolwiek sposób obliczeń rozpuszczalnikowych (oczywiście poza fizyczną obecnością atomów tworzących cząsteczki polimerów), finalnym zadaniem badawczym są konkretne obliczenia ONIOM-PCM [219], tzn. ONIOM-PCM-X oraz ONIOM-PCM-C. Nie przeprowadzono obliczeń bardziej złożonymi modelami ONIOM-PCM-B lub ONIOM-PCM-A, gdyż można nimi liczyć tylko energie, nie optymalizować geometrię [220].

Opis badań w ramach części obliczeniowej ma stały porządek, niezależnie od wyboru modelu rozpuszczalnikowego. Najpierw omówione zostaną wyniki optymalizacji geometrii cząsteczek spiropiranów wraz z ich zestawieniem z parametrami geometrycznymi zbliżonych strukturalnie związków chemicznych. Poszukiwana jest największa zgodność z danymi empirycznymi, mając pełną świadomość, że geometrie cząsteczek swobodnych oraz geometrie cząsteczek w roztworze/polimerze powinny odbiegać od eksperymentalnej geometrii cząsteczki mierzonej w cieple stałym; jednakże dane krystalograficzne stanowią jedyną referencję empiryczną geometrii testowanych

cząsteczek; dlatego też analiza w głównej mierze będzie bazować na wynikach dla swobodnych cząsteczek. W literaturze znanych jest sporo struktur spiropiranów, kilka z nich zostało porównanych ze strukturami spiropiranów badanych w niniejszej pracy.

Jako następny element analizy teoretycznej wybrano energię cząsteczek spiropiranów. Wszystkie aktualnie dostępne publikacje skupiają się wokół jednego z dwóch wątków: izomeryzacji lub wzajemnych energii SP-MC. Rozważania na temat izomeryzacji dotyczą zarówno prostych związków – samego piranu [235] – jak również cząsteczek spiropiranów [235, 69]. Publikacje uwzględniają nie tylko wpływ metody obliczeniowej [235, 69, 74] oraz rozważanego otoczenia cząsteczki (próżnia, woda) na energie otwierania pierścienia piranu [235], ale są poświęcone szczegółowej analizie mechanizmu izomeryzacji [69] (także anionowej [236]), również dla uprotonowanych form spiropiranów [235, 237] oraz stanów wzbudzonych spiropiranów [238]. Większość prac dotyczy przedstawiania wzajemnych energii różnych form SP: kompleksów cyjankowych [239], izomerów MC [240, 241, 242] i łączących je stanów przejściowych [240], a także „zwykłych” spiropiranów [74] i ich uprotonowanych form [243]. Prace te w zdecydowanej większości przypadków wskazują, że najniższą energię posiada spiropiran z zamkniętym pierścieniem [239, 241, 242, 244]; tylko w kilku artykułach wykazano, że o ile w próżni najniższą energię ma SP, o tyle w wodzie bardziej stabilna jest merocyjanina [74, 242]. Brak jest natomiast prac, w których zwracano by uwagę na próbę odtwarzania formy rzeczywiście istniejącej dla równowagowego układu spiropiran-merocyjanina w danym ośrodku, tzn. odwołujących się do solwatochromizmu spiropiranów i ich wzajemnych relacji energetycznych.

Kolejnym etapem badań nad skutecznością metod obliczeniowych jest symulacja widm oscylacyjnych i absorpcyjnych (wykorzystując podejście odpowiedzi liniowej – LR-TD-DFT [245]), co pozwoli w lepszym stopniu usystematyzować zgromadzone dane na temat testowanych wariantów obliczeń (w tym funkcjonalów i baz funkcyjnych w przypadku modelu SCRF) oraz ostatecznie rozstrzygnąć o wyborze metody obliczeń (w przypadku SCRF do dalszych badań modelem ONIOM). Nie przewiduje się na tym etapie porównań z danymi literaturowymi, gdyż zestawienie dotyczy zarówno wyników obliczeń, jak i pomiarów empirycznych i zostało zrealizowane w rozdziale 7.

Kluczowym elementem części obliczeniowej jest wątek właściwości nieliniowo-optycznych (NLO) spiropiranów w obu formach. W pracy nacisk położony jest na obliczenia tensorów polaryzowalności i hiperpolaryzowalności zarówno dla przypadku statycznego, jak i dynamicznego dla kilku długości fal wzbudzających. W pracy analizę obliczeń NLO przeprowadzono dla wyników uzyskanych jako *dipole orientation*. Wzory, które służą do wyliczania całkowitych wartości tensorów są powszechnie dostępne (np. [246]), nie będą więc podawane. Materiałem referencyjnym używanym do ustalania potencjalnych właściwości NLO jest cząsteczka mocznika, dla której na przestrzeni lat przeprowadzono wiele obliczeń, uwzględniających przeróżne metody i bazy funkcyjne [247]. W ramach niniejszej pracy doktorskiej wykonano własne obliczenia NLO dla cząsteczki mocznika (które są zgodne z wartościami podanymi w literaturze), aby zachować jednakowy sposób obliczeń i tym samym umożliwić wiarygodne porównanie wyników dla studiowanych cząsteczek. W przypadku obliczeń NLO bardzo duże znaczenie ma bowiem użyta metoda i baza funkcyjna, już dla cząsteczki mocznika (która jest niewielką molekułą) widać bardzo silny wpływ metody obliczeń na otrzymywane rezultaty – a zatem można bardzo łatwo (świadomie lub przypadkiem) dopasować wyniki do oczekiwań, co sprawia, że takie porównania są nierzetelne i fałszują obraz potencjalnych właściwości danego związku chemicznego. Dlatego też w pracy wyniki obliczone dla spiropiranów przy użyciu danej metody i bazy funkcyjnej są porównywane z wynikami dla mocznika uzyskanymi tożsamą metodą i bazą funkcyjną.



5. Model SCRF

Jest tylko jeden sposób nauki.
Poprzez działanie

Paulo Coelho

Jako pierwszy stopień obliczeń wybrano modelowanie badanych cząsteczek w próżni oraz w otoczeniu polimeru niedefiniowanego wprost, tzn. z użyciem modelu SCRF. Uzyskane tutaj wyniki mają stanowić wytyczne dla obliczeń wykonywanych bardziej wymagającym czasowo modelem ONIOM. Na podstawie analiz wyników optymalizacji geometrii, relacji energetycznych, symulacji widm oscylacyjnych i UV-Vis, a także właściwości NLO zostaną wyciągnięte wnioski ze skuteczności obliczeń kwantowo-chemicznych wykorzystujących podejście ciągłe do opisu rozpuszczalnika, a także wybrana zostanie metoda (i baza funkcyjna) dostarczająca dotychczas najbardziej wiarygodne rezultaty.

5.1 Optymalizacja geometrii

Optymalizacja geometrii została przeprowadzona dla wszystkich testowanych metod, baz funkcyjnych i cząsteczek (z izomerami MC włącznie). Dla każdej cząsteczki zostało więc wykonanych pięćdziesiąt sześć obliczeń, tzn. cząsteczka swobodna, cząsteczka opisywana przez model PCM (w którym polimer jest traktowany jak rozpuszczalnik) dla alkoholu poliwinylowego (PVA), polistyrenu (PS) oraz poli(metakrylanu metylu) (PMMA). Wartości długości wiązań oraz kątów walencyjnych zostały zestawione z odpowiednimi parametrami geometrycznymi dla cząsteczek z rys. 4.11. Na podstawie tych danych obliczono średnie i maksymalne odchylenia standardowe parametrów geometrycznych dla każdego przypadku obliczeniowego, które następnie zebrano na przedstawionych poniżej rysunkach.

Dla SP1 (rys. 5.1(a), 5.1(b)) zależności między odchyleniami średnimi i maksymalnymi są identyczne: wartości największe dla odchylen pojawiły się przy opisie metodą B3LYP/MB (długości wiązań) i APF-D/MB (wartości kątów), z kolei najmniejsze odchylenia odnotowano dla CAM-B3LYP/DB. W przypadku metod z poprawkami dyspersyjnymi najlepszą zgodność z danymi

strukturalnymi uzyskano przy wykorzystaniu funkcjonału ω B97X-D. Dla danej metody wyniki najbliższe danym empirycznym uzyskano każdorazowo dla cząsteczki swobodnej, natomiast spośród polimerów najgorzej wypadł alkohol poliwinylowy. Dla każdej z testowanych metod rozbudowanie bazy funkcyjnej polepszało zgodność z danymi empirycznymi.

Bardziej niejednoznacznie przedstawiają się odchylenia dla wartości kątów walencyjnych; jeden trend pozostaje stały: obecność poprawek dyspersyjnych pogarsza zgodność geometrii struktury z danymi empirycznymi, choć maksymalne odchylenia wynoszą poniżej 3° . W przypadku analizy odchylen wartości dla kątów cząsteczka swobodna cechuje się większymi różnicami strukturalnymi niż w otoczeniu polimeru, a spośród polimerów najlepszą zgodność otrzymano dla PVA. Najniższe odchylenia spośród badanych metod odnotowano dla funkcjonałów bez poprawek dyspersyjnych (zwłaszcza B3LYP) przy użyciu DB, natomiast najmniejszą zgodność z danymi empirycznymi obserwowano dla funkcjonału APF-D niezależnie od wyboru bazy funkcyjnej.

Przechodząc do opisu izomerów MC1, należy pamiętać, że dwa z nich (tzn. izomery TTC) nie będą w pełni odpowiadać strukturze związku eksperymentalnego ze względu na obrót pierścieni benzenowych względem siebie.

Analiza geometrii teoretycznie bardziej stabilnego izomeru MC1 (TTT) o grupie punktowej C_1 – rys. S-26(a), S-26(b) – wskazała, że wyniki są niemal dwukrotnie gorsze niż dla SP1. Użycie poprawek dyspersyjnych nieznacznie pogarsza rezultaty optymalizacji geometrii tej cząsteczki, a ponadto dla obliczeń w przypadku PVA pojawiły się pojedyncze zespolone częstości wskazujące, że zoptymalizowana struktura nie stanowi stanu stacjonarnego a jedynie nietrwały stan przejściowy, pomimo że każdorazowo parametry geometryczne wiązań dla tego polimeru wykazywały największą zgodność z danymi empirycznymi. Podwyższenie symetrii tego izomeru merocyjaniny na grupę symetrii C_s (rys. 5.1(c), 5.1(d)) niewiele zmienia w geometrii tej struktury w stosunku do izomeru C_1 : uzyskiwane wartości i tendencje są niemal identyczne jak dla izomeru o niższej symetrii. Istotnym ulepszeniem w odniesieniu do wcześniej analizowanej cząsteczki MC1 jest fakt, iż dla wszystkich metod i polimerów udało się uzbliżyć geometrię stanu podstawowego.

Izomer TTC dla MC1 o symetrii C_1 (rys. 5.1(e), 5.1(f)) został najlepiej opisany przez CAM-B3LYP/DB, najgorzej za pomocą B3LYP/MB. Najbliższa danym empirycznym (z wyjątkiem maksymalnych odchylen wartości kątów walencyjnych, gdzie tendencja jest odwrotna) jest geometria cząsteczki umieszczonej w PVA, najdalsza zaś od nich geometria cząsteczki w próżni. Podobnie jak dla wcześniej opisywanych cząsteczek rozbudowanie bazy funkcyjnej polepsza zgodność z danymi empirycznymi, natomiast dodanie poprawek dyspersyjnych niewiele zmienia – wyniki są gorsze niż dla CAM-B3LYP, ale lepsze niż dla B3LYP. Podwyższenie symetrii izomeru do C_s (rys. S-26(c), S-26(d)) spowodowało wystąpienie zespolonych częstości dla obliczeń wykonanych funkcjonałem ω B97X-D (dla PVA oraz PMMA).

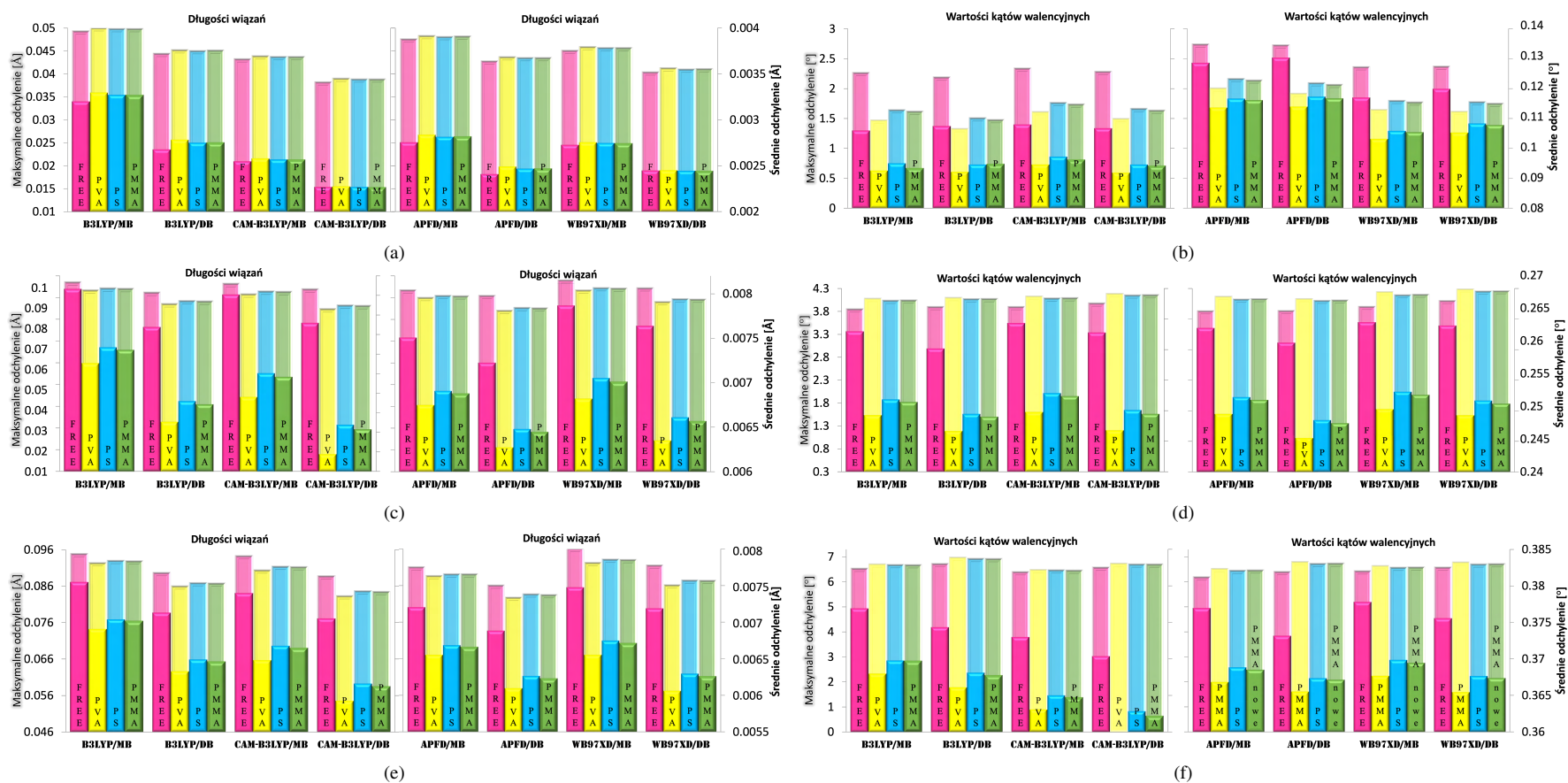
Dla SP2 (rys. 5.2(a), 5.2(b)) nie można jednoznacznie wskazać jednej najlepszej metody odtwarzającej geometrię cząsteczki znajdującej się w bazie krystalograficznej. W przypadku długości wiązań rezultaty obliczeń metodą CAM-B3LYP są najbliższe danym referencyjnym: średnie odchylenia są najlepiej opisywane przy użyciu DB, a maksymalne odchylenia dla MB. Maksymalne wartości odchylen średnich i maksymalnych dla długości wiązań odnotowano dla B3LYP/MB. Analiza maksymalnych odchylen długości wiązań wykazała, że dla metody B3LYP obecność polimeru wpływa na lepsze odtworzenie geometrii cząsteczki, natomiast pozostałe metody dały efekt odwrotny (poza APF-D/MB oraz ω B97X-D/MB, u których wyniki są niejednoznaczne: część polimerów powoduje zwiększenie wartości odchylen, a część zmniejszenie w stosunku do cząsteczki swobodnej), tzn. większą zgodność z eksperymentem dla cząsteczki w próżni, co wskazała również analiza średnich odchylen dla długości wiązań niemal wszystkich metod (poza ω B97X-D/DB). W przypadku średnich odchylen długości wiązań wyniki wskazują na przewagę geometrii cząsteczki swobodnej (poza ω B97X-D/DB). Dla średnich i maksymalnych odchylen kątów najlepiej sprawdziła się metoda APF-D/DB. Największe odchylenia średnie występują dla CAM-B3LYP/MB

i nie przekraczają 0.17° , w przypadku maksymalnych odchyień dla kątów najgorzej wypadły B3LYP/MB oraz CAM-B3LYP/DB – odchylenia sięgają 4.5° . Obecność poprawek dyspersyjnych znacząco poprawiła zgodność z danymi krystalograficznymi (poza ω B97X-D/MB, który wykazuje podobną skuteczność jak metody pozbawione wkładów dyspersyjnych). Na ogół (poza CAM-B3LYP przy zastosowaniu MB) obecność polimerów oraz użycie DB sprzyjają osiągnięciu geometrii bliższej danym empirycznym. Dla MC2 mającej izomer TTT o grupie punktowej C_1 (rys. 5.2(c), 5.2(d)) obliczenia także nie wskazały jedynej skutecznej metody: B3LYP/DB sprawdza się w przypadku średnich odchyień wiązań (maksymalne odchylenia są na porównywalnym poziomie dla wszystkich testowanych metod), z kolei CAM-B3LYP/DB okazała się być lepszą metodą odtwarzania kątów walencyjnych. Największe różnice wartości obliczonych w stosunku do wartości empirycznych występują każdorazowo dla ω B97X-D/MB. Najlepsze rezultaty otrzymano dla PVA, najgorsze dla cząsteczki swobodnej. Z kolei izomer TTT o grupie punktowej C_s (rys. S-26(e), S-26(f)) okazał się być w większości przypadków wysoce niestabilną cząsteczką (pojawiały się dwie ujemne częstości) niezależnie od wyboru rozpuszczalnika.

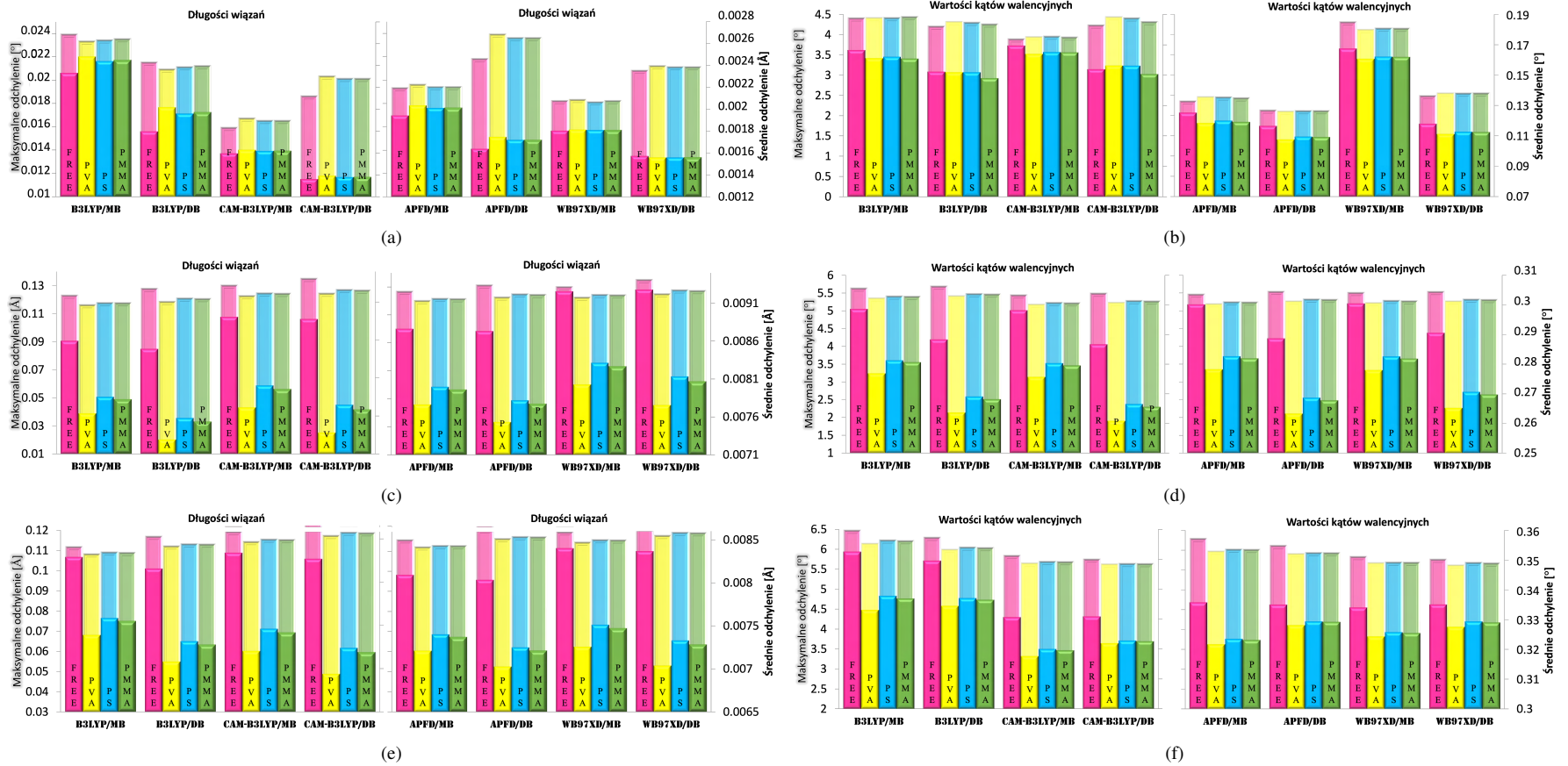
Obliczenia dla izomeru TTC dla MC2 o symetrii C_1 (rys. 5.2(e), 5.2(f)) wykazały, że największe odchylenia uzyskano metodą B3LYP/MB, natomiast jej przeciwieństwem okazał się być funkcjonał CAM-B3LYP. Geometria tej cząsteczki została uzbieżniona do stanu podstawowego dla wszystkich przypadków obliczeń. W przypadku długości wiązań lepszym rozwiązaniem było rozbudowanie bazy funkcyjnej, natomiast dla odtwarzania kątów sprawdziła się mniejsza baza funkcyjna. Podobną tendencję wykazały oba funkcjonały dyspersyjne, dla których wyniki są na podobnym poziomie dokładności odtworzenia geometrii empirycznej struktury merocyjaniny. Natomiast izomer TTC o podwyższonej symetrii (rys. S-26(g), S-26(h)) jedynie dla swobodnej cząsteczki miał geometrię uzbieżnioną do stanu podstawowego, wszystkie obliczenia dla polimerów dostarczyły geometrię stanu przejściowego.

Rezultaty przeprowadzonych obliczeń można uszeregować następująco: w przypadku spiropiranu SP1 najlepiej wybrać funkcjonał APF-D (dla formy zamkniętej dobrym wyborem jest również CAM-B3LYP). Z kolei dla SP2 pojawia się większe rozróżnienie: dla formy zamkniętej oraz MC2-TTC najlepiej zastosować APF-D (lub CAM-B3LYP), natomiast dla merocyjaniny o izomerze TTT funkcjonał hybrydowy B3LYP. A zatem dla obu spiropiranów niezależnie od wyboru formy, izomeru czy grupy punktowej rezultaty geometrii stanu podstawowego dla cząsteczki swobodnej najbliższe danym empirycznym otrzymuje się, wykonując obliczenia metodą CAM-B3LYP z DB, a także APF-D w tożsamej bazie funkcyjnej, to znaczy przy wykorzystaniu poprawek dalekozasięgowych lub dyspersyjnych. Wynik ten jest bardziej jednoznaczny dla pierwszego spiropiranu; dla SP2 i jego formy otwartej pojawiają się inne metody, które lepiej odtwarzają jeden z parametrów geometrycznych. Z drugiej strony, metoda ω B97X-D uwzględniająca jednocześnie poprawki dyspersyjne oraz oddziaływania dalekozasięgowe na ogół dała sumarycznie najgorsze rezultaty optymalizacji geometrii spośród wszystkich testowanych metod (ustępując jedynie niekiedy B3LYP), ale warto tu nadmienić, iż rozbudowa bazy funkcyjnej pozwalała nieco zbliżyć wyniki do danych empirycznych; trzeba jednak pamiętać, że wiąże się ona ze znacznym wydłużeniem czasu obliczeń, co pogarsza sumaryczną efektywność metody.

Uzyskany wynik jest zgodny z oczekiwaniami – zwłaszcza dla cząsteczki merocyjaniny, w której występuje układ sprzężonych wiązań π oraz silnie elektronoakceptorowy podstawnik nitrowy, a zatem w której powinna występować możliwość transferu elektronów w obrębie niemal całej struktury [248, 249, 250, 251]. Efekty dalekozasięgowe/dyspersyjne powinny mieć więc istotny wpływ na polepszenie uzyskiwanych rezultatów, tym bardziej, iż poprawki dyspersyjne pozwolą lepiej opisywać m.in. oddziaływania aromatyczne czy oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe [252] w układach mających kilka sprzężonych ze sobą pierścieni benzenowych.



Rysunek 5.1: Wyniki optymalizacji geometrii stabilnych cząsteczek SP1; średnie (z przodu) i maksymalne (z tyłu) odchylenia wartości teoretycznych w odniesieniu do danych eksperymentalnych dla: (a), (b) – wiązań i kątów walencyjnych w SP1; (c), (d) – wiązań i kątów walencyjnych w MC1 TTT o symetrii Cs; (e), (f) – wiązań i kątów walencyjnych w MC1 TTC o symetrii C1. Obliczenia: na różowo – dla cząsteczki swobodnej, na żółto – w PVA, na niebiesko – w PS, na zielono – w PMMA.



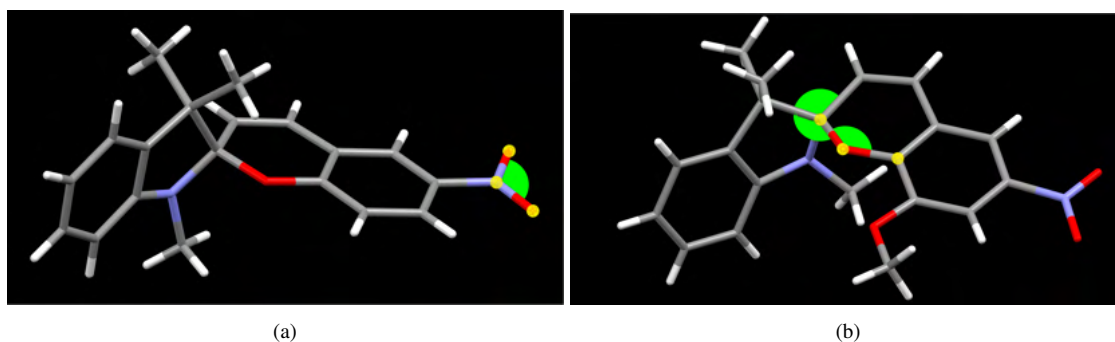
Rysunek 5.2: Wyniki optymalizacji geometrii stabilnych cząsteczek SP2; średnie (z przodu) i maksymalne (z tyłu) odchylenia wartości teoretycznych w odniesieniu do danych eksperymentalnych dla: (a), (b) – wiązań i kątów walencyjnych w SP2; (c), (d) – wiązań i kątów walencyjnych w MC2 TTT o symetrii C1; (e), (f) – wiązań i kątów walencyjnych w MC2 TTC o symetrii C1. Obliczenia: na różowo – dla cząsteczki swobodnej, na żółto – w PVA, na niebiesko – w PS, na zielono – w PMMA.

Rezultaty te spełniają oczekiwania, pod warunkiem, że oddziaływania zostają uwzględnione osobno, tzn. albo dodane są poprawki dyspersyjne, albo dalekozasięgowe. Trudno natomiast wskazać, dlaczego funkcjonal ω B97X-D, w którym występują jednocześnie oba rodzaje poprawek pogarsza efektywność obliczeń, zwłaszcza w porównaniu do metody CAM-B3LYP opisującej jedynie oddziaływania dalekiego zasięgu, a której skuteczność była większa niż funkcjonułu APF-D uwzględniającego jedynie dyspersję.

Równie zaskakująca jest osiągnięta skuteczność obu wspomnianych funkcjonułów w opisie formy zamkniętej spiropiranu, gdyż ze względu na przestrzenne ułożenie części składowych tej cząsteczki, transfer ładunków w obrębie struktury powinien być utrudniony. Być może istotne znaczenie ma obecność podstawników metylowych (charakter anionu) w indolu oddalonych znacząco od grupy nitrowej (charakter kationu), co powoduje niejako wymuszenie przepływu ładunku w obrębie całego chromenu – w efekcie do głosu dochodzą efekty dalekozasięgowe (a w mniejszym stopniu dyspersyjne).

Dla SP1 obliczenia wykazały, że jako stan podstawowy można wskazać formę zamkniętego spiropiranu, merocyjaninę o izomerze TTT i grupie punktowej C_s , a także merocyjaninę TTC o symetrii C_1 . Z kolei dla SP2 spośród badanych izomerów merocyjaniny te, które posiadają wyższą symetrię, stanowią nietrwale stany przejściowe, dlatego badania teoretyczne będą dotyczyły izomerów pozbawionych płaszczyzny symetrii.

Na podstawie powyżej zgromadzonych wykresów, dla SP1 maksymalne odchylenia nie przekraczają 0.05 \AA oraz 3.0° . Spośród analizowanych izomerów MC1, największe odchylenia długości wiązań nie przekraczają 0.1 \AA ; ze względu na oczywiste różnice w odchyleniach kątów w stosunku do danych eksperymentalnych, nie będą one traktowane jako błąd metody w przypadku izomeru TTC (0.096 \AA oraz 7.2°); dla izomeru TTT o symetrii C_s maksymalne odchylenia nie przekraczają 4.3° . Dla SP2 maksymalne wartości odchyleni to ok. 0.026 \AA oraz 4.5° ; dla MC2 o izomerze TTT wartości odchyleni to odpowiednio 0.13 \AA oraz 6° , a dla izomeru TTC wartości odchyleni maksymalnych – co ciekawe – są bardzo podobne: 0.12 \AA oraz 6.5° .

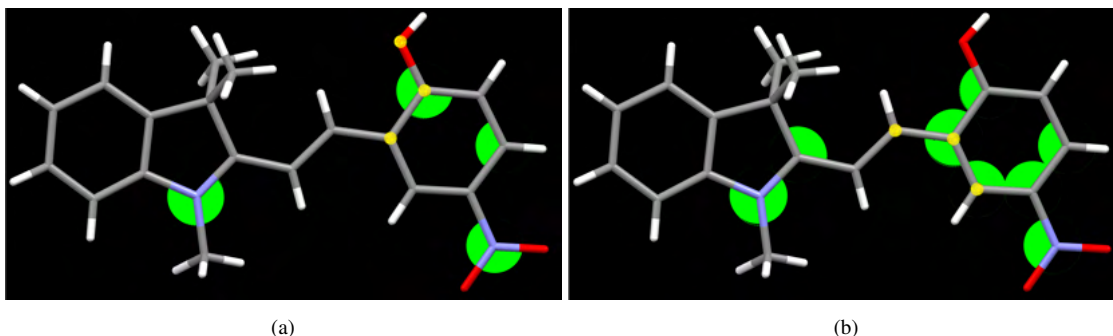


Rysunek 5.3: Kąty walencyjne w zamkniętych formach SP odpowiadające za duże wartości (co najmniej 2°) odchyleni standardowych; największy z nich wyróżniono podświetleniem atomów tworzących kąt na żółto dla: (a) – SP1; (b) – SP2.

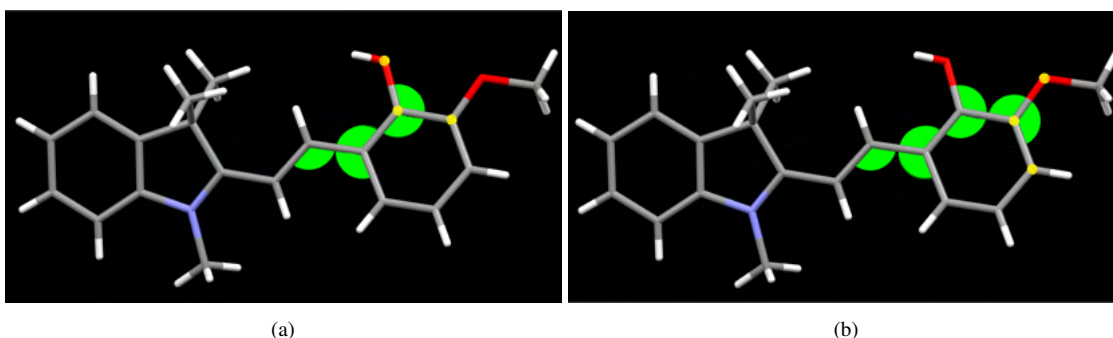
Uzyskane wartości maksymalnych odchyleni dla kątów wymagają bardziej szczegółowego oglądu, gdyż znacząco odbiegają od wartości eksperymentalnych, zwłaszcza jeśli chodzi o izomery MC2. Najmniejsze odchylenia odnotowano dla cząsteczki SP1, dla której problem dotyczy tylko jednego kąta: O-N-O. Nieco gorzej wypadła cząsteczka SP2 (trzy „newralgiczne” kąty), jednak wszystkie wartości odchyleni maksymalnych dla kątów są związane z wiązaniem C_{spiro} -O, co widać na rys. 5.3(b).

Znacznie większy rozrzut wartości otrzymano dla cząsteczek merocyjaniny. Zgodnie z oczekiwaniami, cząsteczka TTC jest bardziej zaburzona niż TTT. Tak jak dla formy SP2, również tutaj trudności z prawidłową geometrią ujawniają się w związku z obecnością wiązania C_{spiro} -O; w przypadku izomeru TTC niemal cały pierścień nitrobenzenu jest odkształcony (jest to zrozumiałe). Trudniej uzasadnić zmiany w geometrii MC1 związane z kątami w grupie nitrowej, gdyż brak

jest przesłankę mogących tłumaczyć te różnice geometryczne. Wszystkie izomery MC (tzn. MC1 i MC2) mają kąty różne od oczekiwanych przy wiązaniach C=O (co może wynikać z deklaracji geometrii cząsteczki poddanej obliczeniom – brak w jej strukturze grupy hydroksylowej). W MC1 komplikacje ujawniają się dodatkowo w przypadku połączeń z atomem azotu pirołu, lecz nie można ich utożsamiać z wpływem bliskości podstawnika w podstawionym benzenie, gdyż pojawiły się zarówno w izomerze TTC, jak i TTT, natomiast nie są obecne w izomerze MC2.



Rysunek 5.4: Kąty walencyjne w MC1 odpowiadające za duże wartości (co najmniej 2°) odchylenia standardowych; największy z nich wyróżniono podświetleniem atomów tworzących kąt na żółto; izomer: (a) TTT; (b) TTC.



Rysunek 5.5: Kąty walencyjne w MC2 odpowiadające za duże wartości (co najmniej 2°) odchylenia standardowych; największy z nich wyróżniono podświetleniem atomów na żółto; izomer: (a) TTT; (b) TTC.

Na rys. 5.6 przedstawiono parametry geometryczne badanych izomerów SP1 i SP2 (tylko tych dominujących, tzn. dla MC1 izomer TTC C_1 oraz TTT C_s , a dla MC2 oba izomery C_1) zoptymalizowanych metodą CAM-B3LYP/DB dla swobodnej cząsteczki. Wartości liczbowe podano na tle cząsteczki SP2.

Parametry strukturalne dla pierścienia benzenowego w indolu niezależnie od formy spiropiranu wynoszą od 1.374 do 1.392 Å oraz od 117.5 do 121.2° . Również sąsiadujący z nim piroł nie ulega zmianom geometrycznym – długości wiązań wynoszą od 1.386 do 1.572 Å, z tym, iż dla merocyjanin następuje delikatna zmiana długości maksymalnego wiązania do ok. 1.532 Å. Najmniejszym kątem jest C20-C19-C6¹, a największym kąt C29-N1-C6; dla spiropiranów zamkniętych pierścień pirołu posiada mniej rozwarte kąty (poza C4-C13-N1 – numeracja dla SP2) niż dla merocyjaniny. Oczywiście znacznie większe różnice pojawiają się w benzopiranie, a zwłaszcza w piranie. Wiązania ulegają naprzemiennemu skracaniu i wydłużaniu (największa zmiana zgodnie z oczekiwaniami występuje dla wiązania C6-C7) o ok. 0.1 Å, a kąty walencyjne osiągają większe wartości. Radykalnemu skróceniu ulega wiązanie C-O, natomiast zwiększeniu kąt C7-C9-C11. Geometria pierścienia nitrobenzenu również istotnie zależy od formy spiropiranu: tylko dwa wiązania ulegają skróceniu w MC: C12-C14 oraz C17-C15, pozostałe zaś wydłużeniu maksymalnie o 0.78 Å (C11-C18). Kąty walencyjne wewnątrz pierścienia mieszczą się w stałym zakresie niezależnie od izomeru:

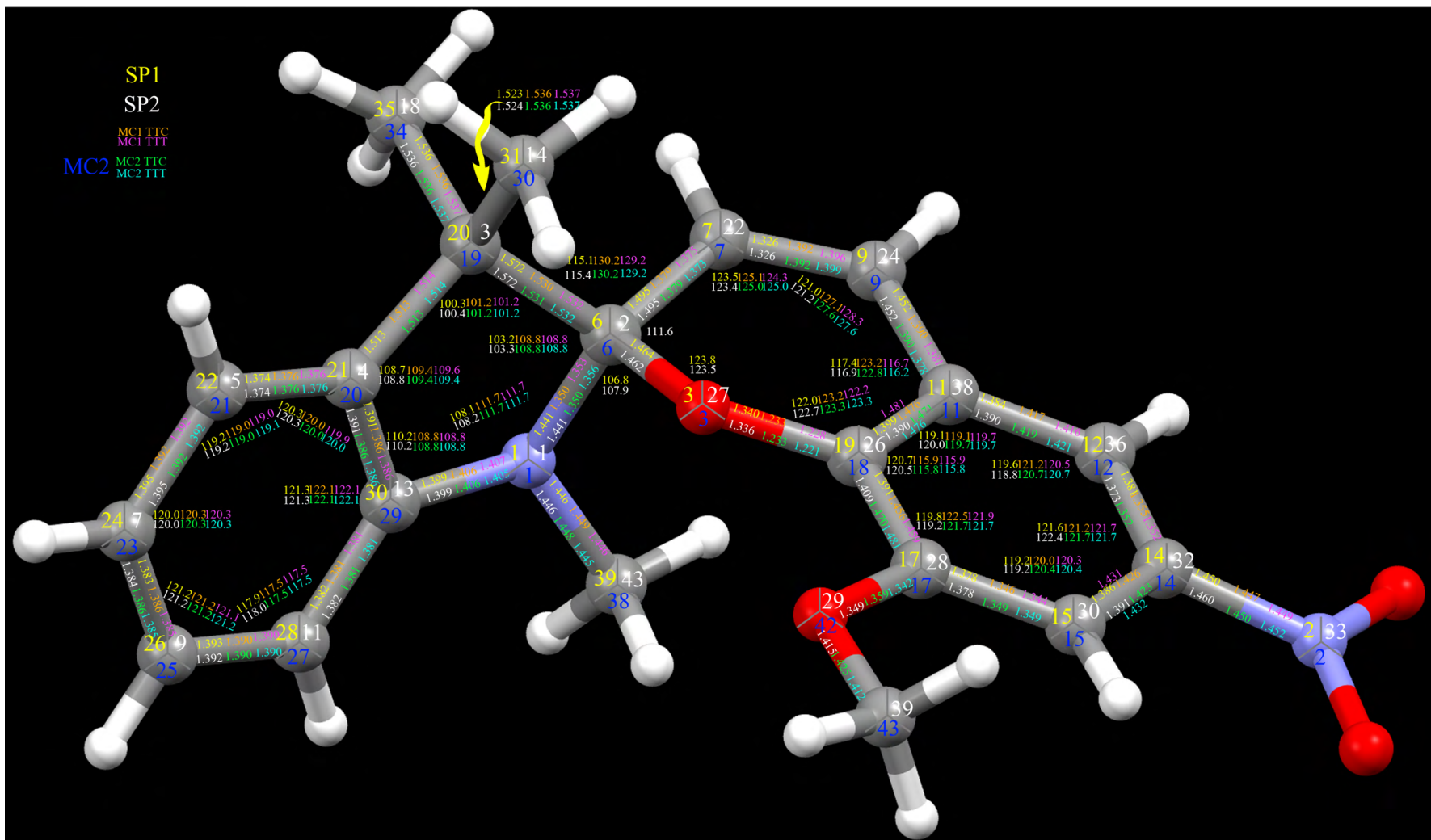
¹Numeracja w tej sekcji będzie dotyczyć MC2, chyba że w tekście zostanie podane odwołanie do innej cząsteczki; zabieg ten ma na celu ułatwienie opisu geometrii.

od 119.2 do 122.4°. Jeśli chodzi o podstawniki, wyniki zależą od rodzaju podstawnika: podstawnik metylowy na ogół ma stałą długość wiązania C-C (wyjątek na tle pozostałych struktur stanowi cząsteczka SP1 dla C20-C31 – wiązanie jest krótsze niż w drugim podstawniku przyłączonym do atomu C20, a także niż w tym podstawniku w pozostałych cząsteczkach), podstawnik nitrowy jest położony bliżej pierścienia w merocyjaninach, natomiast grupa metoksylova obecna w SP2 jest wydłużona w MC TTC, a skrócona w MC TTT w stosunku do swej postaci obserwowanej w formie zamkniętej.

Zgromadzone wyniki optymalizacji geometrii porównano z parametrami geometrycznymi cząsteczek podobnych związków organicznych (jak np. 3-(1,1-dicyanoetylo)-1-fenyl-4,5-dihydro-1*H*-pirazol w [253], 3-izobutylo-5-fenyl-5-(pirydino-4-yl)imidazo-2,4-dion w [254] oraz 3-[bromo- α (R*)-metoxybenzyl]-6-chloro-3(S*),4(S*)-dihydroksychroman w [255], ale również kilkunastu cząsteczek zamkniętych form spiropiranów ([244, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265])).

Pierścień benzenowy w podobnych związkach chemicznych ma wydłużone wiązania C-C (długości od 1.391 do 1.411 Å w [253] oraz od 1.387 do 1.406 Å w [259]) w stosunku do studiowanych tutaj izomerów SP, jednakże nie jest to stały trend, gdyż w kilku pracach pierścień benzenowy ma z kolei skrócone wiązania C-C (od 1.341 do 1.387 Å w [254], od 1.335 do 1.425 Å, od 1.353 do 1.421 Å – pierścienie tworzące naftalen połączone z oksazyną – od 1.346 do 1.384 Å – pierścień połączony z imidazolem – oraz od 1.370 do 1.395 Å – pierścień połączony z dwoma piranami – w [260]). Kąty w benzenie przedstawione w [255] wynoszą od 115.6 do 123.5°, a więc są zgodne z otrzymanymi rezultatami zoptymalizowanej geometrii.

Długości wiązań w piroli dla innego spiropiranu [259] wynoszą od 1.401 do 1.584 Å, co oznacza, że są nieco dłuższe niż badanych izomerach spiropiranów. Kąty w piroli w [256] są analogiczne (100.7° dla kąta dla atomu węgla połączonego z dwoma podstawnikami metylowymi oraz 107.2° dla atomu azotu z podstawnikiem metylowym) do zgromadzonych dla obu form zamkniętych spiropiranów. Wiązanie N1-C29 w [256] ma identyczną długość jak w SP1 i SP2, tzn. 1.399 Å, natomiast w [264] 1.422 Å, a w [265] 1.393 Å. Kąt C29-C20-C19 ma wartość porównywalną z innymi spiropiranami (106.3°, 108.5° oraz 109.0° w [262]). Kąt C6-N1-C29 w [264] posiada wartość 106.4°, a tym samym jest mniejszy niż w badanych spiropiranach, natomiast w pracy [265] ten kąt jest większy – 108.9°. Kąt C20-C19-C6 ma wartość 100.3° – ta wartość jest idealnie zgodna z wartościami dla spiropiranów zamkniętych. Z kolei w pracy [265] kąt ten jest nieco większy i wynosi 101.2°. Długość wiązania C_{spiro}-O jest porównywalna (1.462 Å w [264], 1.466 Å [258], 1.465-1.469 Å [261]) z wiązaniem w obu testowanych spiropiranach, natomiast w kilku związkach chemicznych jest większa (1.471 Å [256], 1.474 Å [257], 1.476 Å w [265], 1.482 Å w [259], 1.47 Å, 1.482 Å oraz 1.485 Å w [262], 1.489 Å w [263]) lub mniejsza (1.454 Å w [244]), a kąt N-C_{spiro}-O porównywalny (107.5° [256]) z wyliczonymi.



Wiązanie C_{spiro} -N osiąga różne długości w odniesieniu do zamkniętych form spiropiranów SP1 i SP2: jest porównywalne (1.443 [256], 1.442 Å oraz 1.447 Å [261]), krótsze (1.434 Å w [257], 1.432 Å w [244], 1.438 Å w [263]) lub dłuższe (1.451 Å w [265], 1.467 Å w [264]). Wiązanie C_{spiro} -C20 (numeracja SP1) jest dłuższe w pracy [257] (1.566 Å). Wiązanie C_{spiro} -C7 (numeracja SP1) jest dłuższe w [257] (1.498 Å). Kąt C7-C6-O3 w [263] wynosi 111.0°, a więc jest bardzo zbliżony do uzyskanego dla SP2, z kolei w [264] 110.6°, a w [265] 110.7° – jest o 1° mniejszy. Natomiast kąt C7-C6-C19 wynosi 117.0°, co oznacza, że jest większy od uzyskanego dla obu form zamkniętych spiropiranów. Wiązanie O3-C18 piranu jest dłuższe (1.358 Å w [256], 1.360 Å w [259], 1.364 Å w [258], 1.374 Å w [264]). W pracy [255] długości wiązań C-O w piranie wynoszą 1.470 Å oraz 1.338 Å, co sprawia, że są porównywalne z wiązaniami C-O w badanych spiropiranach. Z kolei w pracy [262] wiązanie to jest porównywalne (1.34 Å) lub nieco dłuższe (1.362 Å oraz 1.363 Å). Pozostałe wiązania w piranie również są większe (C6-C7 1.502 Å, C7-C9 1.347 Å, C9-C11 1.453 Å, C11-C19 1.407 Å oraz C19-O3 1.364 Å; numeracja dla SP1) w [258], ale mniejsze (od 1.317 do 1.490 Å oraz od 1.314 do 1.492 Å) w [260] niż w obu badanych zamkniętych formach SP. Kąt C18-O3-C6 jest nieznacznie mniejszy w innych spiropiranach (120.78° w [265], 121.3°, 122.4° w [262]).

Długości wiązań C-C z podstawnikami metylowymi wynoszą (jak wskazano w [256] 1.518 Å oraz 1.555 Å, a w [259] 1.533 Å oraz 1.547 Å). Podobne długości wiązań (1.513 oraz 1.523 Å) ma związek chemiczny badany w [254]. Wiązanie N-C z tymże podstawnikiem wynosi (1.451 Å w [256], 1.453 Å w [259]), a więc jest nieznacznie dłuższe niż uzyskano z obliczeń. Natomiast w pracy [254] wiązanie N-C wynosi 1.461 Å, a więc jest nieco bardziej zbliżone do wiązania z symulacji komputerowych, jednakże należy mieć na uwadze, że we wspomnianej pracy atom azotu jest połączony z podstawnikiem izo-butylovym, nie metylowym. Wiązanie C=O w [254] wynosi 1.214 oraz 1.211 Å, a więc jest krótsze niż badanych merocyjaninach, natomiast w [260] wynosi 1.232 Å, stanowiąc wartość pośrednią pomiędzy oboma izomerami MC.

5.2 Relacje energetyczne

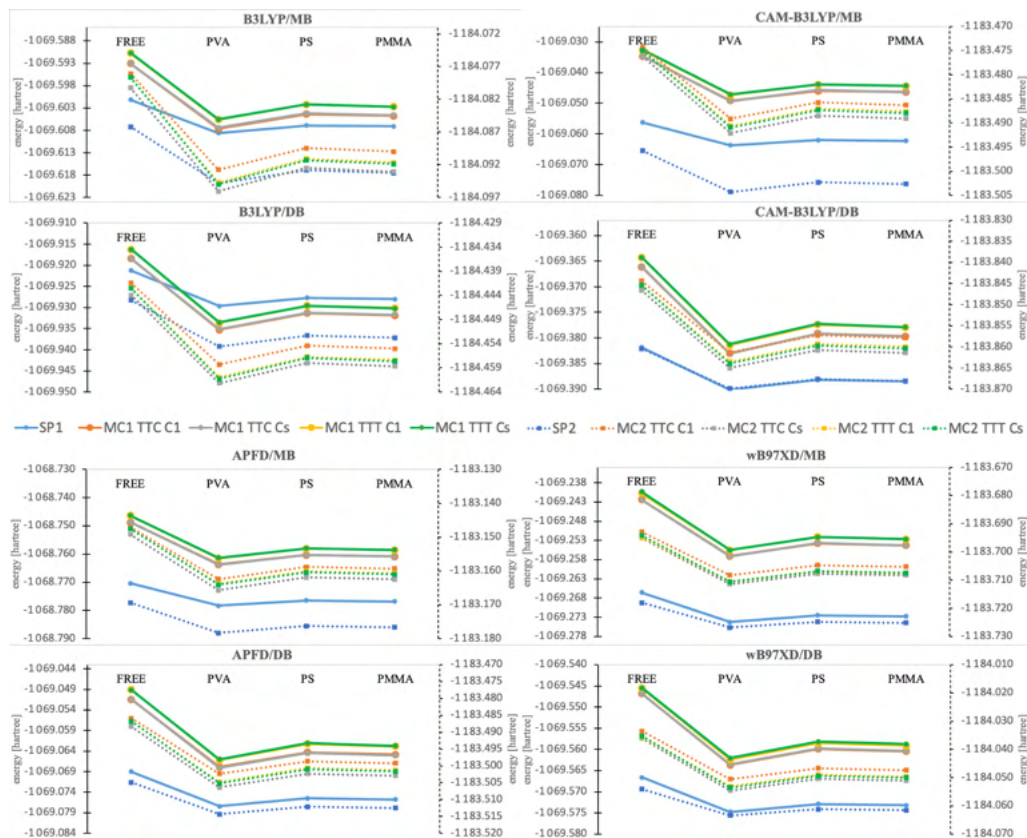
Dla każdej z badanych metod przebadano wzajemne relacje energetyczne pomiędzy wszystkimi testowanymi strukturami dla obu spiropiranów (również z uwzględnieniem cząsteczek, w których widmie oscylacyjnym pojawiły się ujemne częstości). Wyniki zgromadzono na rys. 5.7.

Obraz relacji energetycznych, jaki wyłania się z analizy wyników dla większości metod (w tym metod z poprawkami dyspersyjnymi oraz metod dalekozasięgowych), jest zasadniczo stały niezależnie od wyboru cząsteczki spiropiranu czy metody/bazy funkcyjnej. Każdorazowo (dla cząsteczki swobodnej, ale również we wszystkich testowanych polimerach) najbardziej stabilną strukturą jest spiropiran zamknięty, z merocyjanin najniższą energię posiada izomer TTC, co potwierdza doniesienia literaturowe [240, 236]. Dla SP1 izomery różniące się grupą punktową mają niemal identyczne energie, natomiast dla SP2 izomer TTC o grupie punktowej C_1 jest najmniej stabilną strukturą wśród wszystkich izomerów MC, a dla izomeru TTT jest odwrotnie – brak elementów symetrii wpływa na obniżenie energii w stosunku do izomeru o symetrii C_s .

Nieco odmiennie prezentują się wyniki dla metody B3LYP. W przypadku MB zmiana ujawnia się dla SP2: energia formy zamkniętej w PMMA oraz PS jest zbliżona do energii izomeru TTC C_s , a dla PVA jest porównywalna z izomerami TTT. Z kolei dla DB spiropiran zamknięty jest najmniej stabilną energetycznie strukturą dla wszystkich rozważanych polimerów obu spiropiranów. Uzyskane rezultaty wykazują stały trend niezależnie od tego, czy dana cząsteczka ma strukturę stanu przejściowego (jak np. wszystkie cząsteczki MC2-TTT C_s dla PVA, PS, PMMA), czy też nie.

Aby dokonać analizy bardziej globalnej dla wszystkich metod obliczeniowych, na rys. S-31 zgromadzono wyniki relacji energetycznych pomiędzy testowanymi metodami dla każdego analizowanego przypadku i cząsteczki. Tendencje są identyczne, tzn. B3LYP/DB każdorazowo niezależnie od otoczenia cząsteczki daje najniższe energie, natomiast najwyższe energie uzyskano

metodą APF-D/MB. B3LYP/MB generował porównywalne wartości energii jak ω B97X-D/DB, natomiast efekty użycia CAM-B3LYP/MB były bardzo podobne do APF-D/DB. W przypadku zmiany baz funkcyjnych za każdym razem użycie DB obniża energię w obrębie danej metody. A zatem, w przypadku analizy relacji energetycznych nieoptymalnym jest użycie funkcjonałów z poprawkami dyspersyjnymi w połączeniu z DB ze względu na uzyskiwane efekty długotrwałych (i stosunkowo wymagających) obliczeń, skoro analogiczne rezultaty można otrzymać niższym kosztem.



Rysunek 5.7: Wpływ energii danej cząsteczki na wzajemne relacje energetyczne w zależności od otoczenia cząsteczki dla każdej metody; oś z lewej strony wykresu odpowiada cząsteczce SP1 (linia ciągła), oś z prawej strony cząsteczce SP2 (linia przerywana).

Przy okazji analizy energii, warto poruszyć wątek wzajemnej stabilności SP-MC, ma on charakter nowatorski, a wydaje się być niebagatelnym problemem obliczeniowym, gdyż jest związany ze skutecznością danej metody obliczeniowej w uwzględnianiu zjawiska solwatochromizmu badanej cząsteczki, tzn. w odtwarzaniu dominacji form spiropiranu w zależności od ośrodka, w jakim znajduje się spiropiran. Analiza skuteczności odtwarzania prawidłowej formy spiropiranu okazała się być oparta na niejednoznacznych przesłankach. Dane literaturowe wskazują, że cząsteczka swobodna – spiropiran w próżni – powinna być opisywana przez dominujący udział zamkniętej formy SP, jak również ta forma powinna być najbardziej stabilna w rozpuszczalnikach niepolarnych, natomiast dla rozpuszczalników polarnych (jak również w matrycach polimerowych) stabilna powinna być forma otwarta, jak wskazano m.in. w [266, 267, 268, 269, 270, 271, 272]. Jednakże wyniki pomiarów UV-Vis przeprowadzonych dla folii nie potwierdziły tej teorii: w zdecydowanej większości przypadków widma ujawniły silną absorpcję jedynie w ultrafiolecie, co wskazuje na obecność formy zamkniętej. Część źródeł sugeruje, że istotna jest polarność polimeru [266, 267, 269, 272] (aby możliwa była stabilizacja merocyjaniny wiązaniami wodorowymi [273]) lub kwasowość środowiska [274, 257]. Jednakże spośród badanych polimerów, dwa z nich można uznać za polarne:

PVA [20] oraz częściowo również PMMA [27, 28], natomiast PS jest niepolarnym polimerem [22]. Tak więc z całą pewnością w co najmniej jednym przypadku zastosowano polimer polarny, a jednak eksperymentalne pomiary widm UV-Vis wykazały, że absorpcja w świetle widzialnym ma znacząco mniejszy udział, trudno jest więc z całą stanowczością postulować pełną stabilizację otwartej formy spiropiranu w badanych matrycach.

	B3LYP		CAM-B3LYP		APFD		WB97XD	
	MB	DB	MB	DB	MB	DB	MB	DB
swobodna cząsteczka								
SP1-MC TTT Cs	-	-	-	-	-	-	-	-
SP1-MC TTC C1	-	-	-	-	-	-	-	-
SP2-MC TTT C1	-	-	-	-	-	-	-	-
SP2-MC TTC C1	-	-	-	-	-	-	-	-
metanol								
SP1-MC TTT Cs	+	+	-	-	-	-	-	-
SP1-MC TTC C1	+	+	-	-	-	-	-	-
SP2-MC TTT C1	-	+	-	-	-	-	-	-
SP2-MC TTC C1	+	+	-	-	-	-	-	-
toluen								
SP1-MC TTT Cs	-	+	-	-	**	-	-	*
SP1-MC TTC C1	-	+	-	*	**	*	*	**
SP2-MC TTT C1	-	-	-	-	-	-	-	X
SP2-MC TTC C1	X	+	-	-	-	-	-	-
SKUTECZNOŚĆ [%]	83.3	75.0	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	58.3

Rysunek 5.8: Wzajemne relacje energetyczne dla SP w próżni, a także rozpuszczonego w metanolu i toluenie. * – jedna z form jest stanem przejściowym; ** – obie struktury stanowią stany przejściowe, X – nie udało się zoptymalizować geometrii.

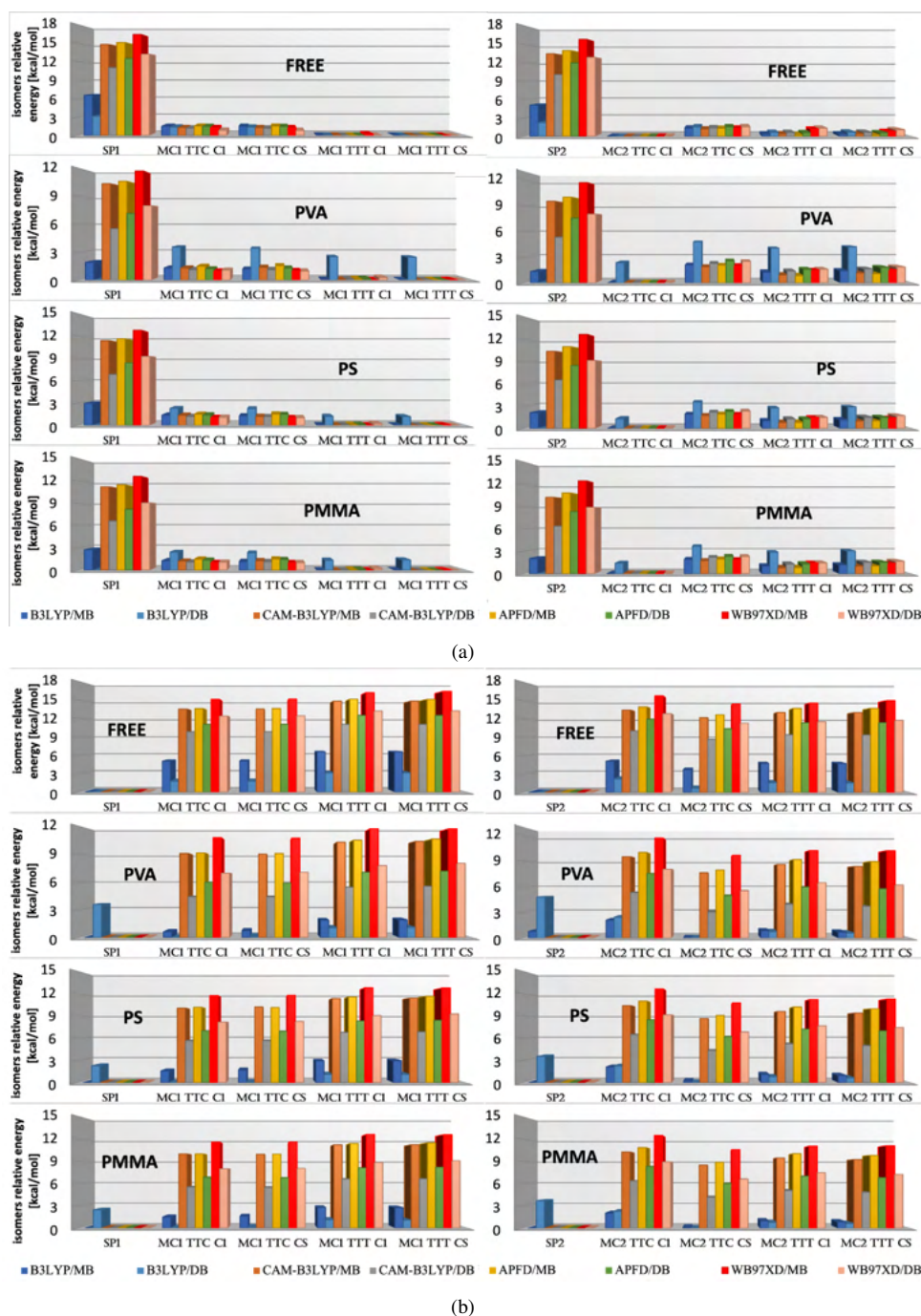
	B3LYP		CAM-B3LYP		APFD		WB97XD	
	MB	DB	MB	DB	MB	DB	MB	DB
SP1/MC TTC C1								
PVA	-	+	-	-	-	-	-	-
PS	-	+	-	-	-	-	-	-
PMMA	-	+	-	-	-	-	-	-
SP1/MC TTC Cs								
PVA	-	+	-	-	-	-	-	-
PS	-	+	-	-	-	-	-	-
PMMA	-	+	-	-	-	-	-	-
SP2/MC TTC C1								
PVA	-	+	-	-	-	-	-	-
PS	-	+	-	-	-	-	-	-
PMMA	-	+	-	-	-	-	-	-
SP2/MC TTC Cs								
PVA	+	+	-	-	-	-	-	-
PS	-	+	-	-	-	-	-	-
PMMA	-	+	-	-	-	-	-	-

(a)

(b)

Rysunek 5.9: Wzajemne relacje energetyczne dla SP dla obu badanych grup punktowych względem izomeru: (a) TTC; (b) TTT.

Dlatego też koniecznym zabiegiem było prześledzenie, w jaki sposób „zadziała” każda z testowanych metod na cząsteczki spiropiranów umieszczone w łatwym do analizy środowisku – roztworze. Wybrano rozpuszczalnik niepolarny – toluen – oraz polarny – metanol, co powinno pozwolić rozróżnić obecności obu form. Badania empiryczne potwierdziły dane literaturowe, o czym świadczy rys. 5.14: roztwór spiropiranu w toluenie jest raczej bezbarwny (lekko miętowe zabarwienie), a w metanolu intensywnie zabarwiony na fioletowo, a zatem w toluenie powinien dominować spiropiran zamknięty, natomiast w metanolu merocyjanina. Takie przewidywania powinny również potwierdzić badania teoretyczne. Wyniki analizy przedstawiono na rys. 5.8.



Rysunek 5.10: Wzajemne relacje energetyczne pomiędzy wszystkimi izomerami danego spiropiranu; na osi Y przedstawiono moduł różnicy energii pomiędzy izomerami, aby umożliwić bezpośrednią analizę zależności energetycznych; wyliczenia względem wartości: (a) maksymalnej; (b) minimalnej.

Najwyższą (ponad 70%) skuteczność uzyskano dla metody B3LYP, z tym, iż rozbudowanie bazy funkcyjnej pogorsza rezultaty. Metody dyspersyjne oraz dalekozasięgowe niezależnie od cząsteczki, metody lub bazy funkcyjnej osiągają skuteczność ok. 67%, prawidłowo odtwarzając wzajemne relacje energetyczne dla cząsteczki swobodnej oraz w toluenie. Podobnie jak podczas optymalizacji geometrii, najgorzej wypadła metoda ω B97X-D – pojawiły się problemy z uźbieźnieniem geometrii do stanu stacjonarnego dla cząsteczki w toluenie –, dostarczając skuteczność na poziomie 58%.

W analogiczny sposób prześledzono relacje energetyczne pomiędzy formami spiropiranów dla wszystkich badanych metod i polimerów, co zestawiono na rys. 5.9. Zakładając, że nawet niewielka absorpcja w zakresie widzialnym jest wystarczającą przesłanką do uznania zwiększenia stabilizacji merocyjaniny, to spośród testowanych metod, tylko w jednym przypadku (metoda+baza funkcyjna) udało się osiągnąć 100% skuteczność w prawidłowym odtwarzaniu wzajemnych form – dla B3LYP/DB (za każdym razem, niezależnie od wyboru cząsteczki spiropiranu bądź izomeru merocyjaniny), pozostałe metody wskazały na dominującą obecność formy zamkniętej niezależnie od jej otoczenia (za wyjątkiem B3LYP/MB, która różniła się jednym przypadkiem – PVA dla SP2). Jednakże biorąc pod uwagę skuteczności metod obliczeniowych uzyskane na podstawie analizy dla cząsteczki swobodnej oraz badanych rozpuszczalników, największą wiarygodnością obdarzona jest metoda B3LYP, zwłaszcza dla MB. Argumentem przemawiającym za takim wyborem jest także wygląd widm UV-Vis dla folii (rys. 3.25, 3.26, 3.27 oraz 3.28) – absorpcja w ultrafiolecie dla większości polimerów zdecydowanie przeważa nad absorpcją w świetle widzialnym (jedynie dla PVA można zaobserwować dość intensywne pasmo w świetle widzialnym, które może „konkurować” z pasmem w UV), a ponadto każdorazowo dla SP2 absorpcja w obszarze widzialnym jest większa niż dla SP1.

Dodatkowo przeanalizowano wzajemne energie wszystkich izomerów obu testowanych cząsteczek spiropiranów dla wszystkich przypadków obliczeń i wykazano, że dla cząsteczek poza próżnią różnica energii pomiędzy poszczególnymi izomerami merocyjaniny (rys. 5.10(a)) jest nie większa niż 5 kcal/mol, ale przeciętnie różnią się o mniej niż 2 kcal/mol, poza przypadkiem polimerów dla metody B3LYP/DB (dla SP1 tylko w PVA), co oznacza, że w temperaturze pokojowej niemal z jednakowym prawdopodobieństwem mogą występować wszystkie izomery merocyjaniny. Ponadto, izomery różniące się grupami symetrii mają identyczne energie, a zatem niemożliwe jest rozróżnienie izomerów MC na podstawie ich energii w warunkach normalnych.

Z kolei przejście SP-MC (rys. 5.10(b)) wymaga znacznie większej energii, przeciętnie 6-14 kcal/mol; jedynie dla cząsteczki w próżni wymagana jest energia ok. 3-17 kcal/mol (zgodzając się z obliczeniami z tab.8 dla HF/6-31G(d) w [235]), z tym, iż najniższe wartości energii dostarcza metoda B3LYP, a zwłaszcza przy użyciu DB. Generalnie użycie większej bazy funkcyjnej powoduje zmniejszenie uzyskiwanych wartości różnic energii pomiędzy formami spiropiranu, przeciętnie o ok. 2-4 kcal/mol. Widać zatem, że różnica energii SP-MC silnie zależy od wyboru bazy funkcyjnej [242], jak również metody obliczeń.

5.3 Symulacja widm

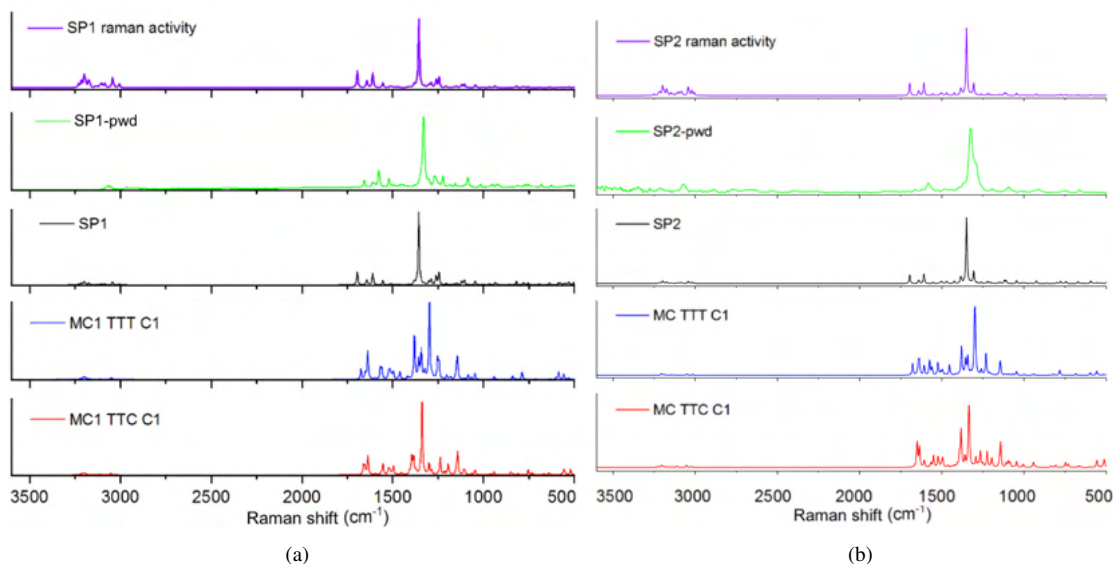
Kolejnym krokiem w procesie wyłonienia najlepszej metody obliczeniowej było wykonanie symulacji widm oscylacyjnych i absorpcyjnych, a następnie zestawienie ich z widmami zmierzonymi.

5.3.1 Widma Ramana i IR

Dla widm oscylacyjnych pojawia się dodatkowy aspekt, który należy wziąć pod uwagę – konieczność przeskalowania częstości wyliczonych. Zabieg ten ma umożliwić porównanie wyliczonych teoretycznie w przybliżeniu harmonicznym długości fal z anharmonicznym widmem empirycznym [275]. Analiza ta zostanie przeprowadzona na przykładzie widm Ramana dla cząsteczki SP1; dla SP2 wyniki są analogiczne, na co wskazują wyniki symulacji przedstawione na rys. 5.11.

W przypadku widm Ramana wykonane zostały dodatkowo przeliczenia aktywności Ramana na intensywności Ramana (bazując na wyrażeniach przedstawionych w [276]; wybrano temperaturę 293 K, a następnie otrzymane rezultaty znormalizowano w celu zestawienia wszystkich wyników.

Na rys. 5.11 zestawiono wyniki obliczeń dla jednej przykładowej metody (wybrano B3LYP/DB) bez skalowania częstotliwości z widmem empirycznym przedstawionym na zielono. Na fioletowo zwizualizowano widmo z obliczeń w postaci pierwotnej, tzn. na osi rzędnych znajdują się aktywności Ramana, natomiast na pozostałych widmach znormalizowane wyliczone intensywności Ramana.



Rysunek 5.11: Wyniki symulacji widm Ramana dla badanych swobodnych cząsteczek SP wyliczonych metodą B3LYP/DB dla wszystkich struktur SP bez skalowania częstotliwości; na fioletowo widmo oryginalnie otrzymane z obliczeń, w którym na osi rzędnych znajduje się aktywność Ramana w przeciwieństwie do pozostałych widm, w których aktywności Ramana przeliczono na intensywności Ramana. Wyniki dla: (a) SP1; (b) SP2.

Na podstawie powyższego rysunku widać, że koniecznym zabiegiem jest przeliczenie aktywności Ramana na intensywności, gdyż (pomijając opis osi rzędnych, który niejednokrotnie nie jest przedstawiany na wykresach) polepsza w ten sposób zgodność widma teoretycznego z doświadczalnym, zwłaszcza zmniejszając intensywności pików w zakresie powyżej 3000 cm^{-1} .

Widmo najbliższe widmu empirycznemu zostało otrzymane dla formy zamkniętej SP – cząsteczki MC mają piki w zakresie $1500\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$, a ponadto pojawiają się drobne piki ok. 500 cm^{-1} – pozwalając potwierdzić skuteczność symulacji widm dla zamkniętego spiropiranu. Warto zauważyć, że izomery merocyjaniny różnią się między sobą: w izomerze TTT piki w zakresie ok. 1400 cm^{-1} są nieco wyższe (odnosząc się do pozostałych pików w danym widmie) w stosunku do pików izomeru TTC, natomiast izomery różniące się grupą punktową są nierozróżnialne, o czym świadczy rys. S-33.

Następnym etapem było porównanie uzyskanych wyników z rezultatami po uwzględnieniu czynnika skalującego. Spośród wielu dostępnych metod wyznaczania czynników skalujących [275], zdecydowano się na metodę WLS (*wavenumber-linear scaling*) [277, 278] – uwzględniania pojedynczego czynnika skalującego dla całego widma. Wybrano czynniki znajdujące się w zbiorach czynników skalujących dla różnych poziomów dokładności obliczeniowej dostępne w repozytorium CCCBDB [279]; wyniki symulacji dla swobodnych cząsteczek po uwzględnieniu czynników skalujących zgromadzono na rys. S-34(a) (SP1) oraz rys. S-35(b) (SP2). Niestety czynniki te nie zostały opracowane dla metod CAM-B3LYP oraz APF-D. Dlatego też, chcąc zweryfikować skuteczność wszystkich testowanych metod, wyliczono własne, „robocze” czynniki skalujące dla każdej z metod (zestawiono je na rys. 5.12) poprzez porównanie maksymalnego pików (tj. pików ok. 1300 cm^{-1}) związanego z drganiami zaklasyfikowanymi jako drgania Ar-NO₂ widma obliczonego dla swobod-

nej cząsteczki SP z widmem eksperymentalnym proszku tego związku chemicznego. Rezultaty zgromadzono na rys. S-34(b) (SP1) oraz rys. S-35(a) (SP2).

Jak widać na podstawie rys. 5.12, różnica pomiędzy czynnikiem „roboczym” a czynnikiem znajdującym się w repozytorium CCCBDB jest mniejsza niż 5%, a w przypadku metody B3LYP nie przekracza 1.5%. Oczywiście zestawienie takie zostało wykonane tylko dla zamkniętej formy badanych spiropiranów, nie można go wykonać dla widm merocyjanin. Założono, że zgodność metody jest stała dla wszystkich badanych struktur – bazując na wynikach dla obu SP: nie różnią się między sobą więcej niż o 0.04%, a wyliczone czynniki skalujące na ogół są jednakowe.

CZYNNIKI SKALUJĄCE Z DANYCH EMPIRYCZNYCH – widma Ramana										exp max SP1 = 1330.58		CZYNNIKI SKALUJĄCE Z DANYCH EMPIRYCZNYCH – widma Ramana										exp max SP1 = 1330.58	
										exp max SP2 = 1324.52												exp max SP2 = 1324.52	
	B3LYP/MB	B3LYP/DB	CAM-B3LYP/MB	CAM-B3LYP/DB	APFD/MB	APFD/DB	wB97XD/MB	wB97XD/DB			B3LYP/MB	B3LYP/DB	CAM-B3LYP/MB	CAM-B3LYP/DB	APFD/MB	APFD/DB	wB97XD/MB	wB97XD/DB					
SP1	1390	1356	1456	1420	1440	1396	1460	1430			1390	1356	1456	1420	1440	1396	1460	1430					
	0.957	0.981	0.914	0.937	0.924	0.953	0.911	0.930			0.957	0.981	0.914	0.937	0.924	0.953	0.911	0.930					
Δ [%]	0.29	1.47	-	-	-	-	3.97	2.77			0.29	1.47	-	-	-	-	3.97	2.78					
SP2	1384	1350	1450	1416	1434	1388	1454	1424			1384	1350	1450	1416	1432	1388	1454	1424					
	0.957	0.981	0.913	0.935	0.924	0.954	0.911	0.930			0.961	0.985	0.917	0.939	0.929	0.958	0.915	0.934					
Δ [%]	0.31	1.46	-	-	-	-	4.01	2.81			0.10	1.88	-	-	-	-	3.61	2.40					

Rysunek 5.12: „Robocze” czynniki skalujące dla obu cząsteczek SP wyliczone na podstawie widma empirycznego dla widma Ramana (po lewej) oraz IR (po prawej). Jako Δ [%] przedstawiono procentowy błąd względny pomiędzy wyznaczonym „roboczym” czynnikiem skalującym a czynnikiem skalującym dla danej metody znajdującym się w repozytorium CCCBDB.

Na podstawie rys. S-34(b) oraz S-35(a) można stwierdzić, iż najlepszą zgodność z widmem empirycznym uzyskano dla metody B3LYP/DB: zarówno wzajemne położenia, jak i intensywności pików są najbliższe realnemu widmu, co potwierdza wnioski M.A. Palafox [275], że w przypadku symulacji widm oscylacyjnych metoda B3LYP daje najmniejsze błędy. Natomiast metody dalekozaśięgowe (CAM-B3LYP) oraz z poprawkami dyspersyjnymi (APFD, ω B97X-D) nie sprawdziły się, a jako główny argument można wskazać obecność dość intensywnego piku ok. 1100 cm^{-1} , którego nie widać na widmie empirycznym oraz nieprawidłowe położenia pików ok. $1750\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$. Zakres ok. 3000 cm^{-1} jest niewłaściwie odtwarzany przez wszystkie metody za wyłączeniem metody B3LYP/MB, która okazała się być najlepszą metodą, biorąc pod uwagę czynniki skalujące z repozytorium CCCBDB (rys. S-34(a) oraz S-35(b)).

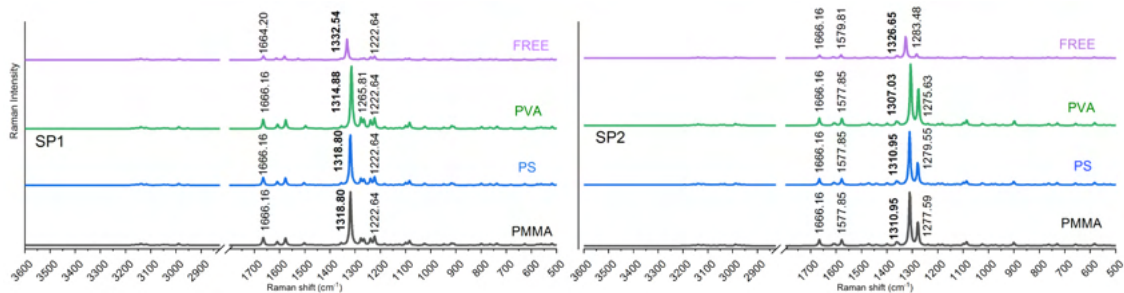
Dlatego też symulację widm dla wszystkich badanych przypadków polimerów przeprowadzono dla metody B3LYP/DB dla „roboczego” czynnika skalującego. Zostały one przedstawione na rys. 5.13, S-36 (SP1) oraz S-37 (SP2). W przypadku MC przedstawiono wyniki dla stabilnych cząsteczek, stąd też dla MC1 udało się zgromadzić wszystkie wyniki (rys. S-36), natomiast dla MC2 brak jest wyników dla obliczeń w polimerach dla izomerów o symetrii C_s (rys. S-37).

W tabeli 5.1 przedstawiono interpretację drgań dla obu swobodnych cząsteczek SP na podstawie wizualizacji drgań programem *GaussView* [280]. Ich zestawienie z danymi literaturowymi oraz widmami empirycznymi jest przedstawione w dalszej części pracy (na str. 171).

Obecność polimeru spowodowała, że maksymalny pik uległ przesunięciu w stronę niższych liczb falowych (największe przesunięcie dla PVA), piki dla niższych liczb falowych posiadają większe intensywności w stosunku do cząsteczki w próżni (dla SP1 mają jednakowe położenia, dla SP2 przesunięte są w stronę większych długości fal, tzn. niższych liczb falowych), piki o większych liczbach falowych dla SP1 uległy nieznacznemu przesunięciu w stronę krótszych fal (w stosunku do cząsteczki swobodnej), natomiast dla SP2 mają stałe położenie (1666.16 cm^{-1}) lub są lekko przesunięte w stronę niższych liczb falowych.

Dla cząsteczki MC dla izomeru TTC różnice pomiędzy grupą punktową C_1 i C_s są niewielkie, wynoszą nie więcej niż 2 cm^{-1} , a dla izomerów TTT maksymalnie ok. 4 cm^{-1} (a zatem są pomijalnie małe). Natomiast w zestawieniu izomerów TTC i TTT analiza teoretyczna wykazała, że maksymalny pik uległ przesunięciu o ok. 50 cm^{-1} (przesunięcie batochromowe dla TTT), nieco

zmienione są również wzajemne intensywności pików w zakresie $1400-1100\text{ cm}^{-1}$.



Rysunek 5.13: Wyniki symulacji widm Ramana dla zamkniętych form cząsteczek SP1 i SP2 przeprowadzonych dla „roboczego” czynnika skalującego dla metody B3LYP/DB.

W analogiczny sposób zbadano widma w podczerwieni. Podobnie jak dla widm Ramana, najlepszą zgodność z widmem empirycznym dostarczyła metoda B3LYP/DB. Również dokonano wyliczenia „roboczego” czynnika skalującego (rys. 5.12), choć nie można było kierować się wysokością pików, gdyż widmo teoretyczne miało maksimum w zupełnie innym miejscu niż widmo empiryczne – należało nieco zawęzić zakres, aby znaleźć odpowiadające sobie piki. Wyliczone „czynniki skalujące” są niemal identyczne jak dla widma Ramana, jedynie dla B3LYP/DB oraz $\omega\text{B97X-D}$ wartości różnią się o ok. 0.004 dla SP2.

Różnice w dopasowaniu widm są znacznie większe niż dla widm Ramana, co widać na rys. S-38. Położenia pasm ok. 1100 cm^{-1} , 900 cm^{-1} , jak również w zakresie ok. 1500 cm^{-1} są najbliższe danym eksperymentalnym. Nie udało się odtworzyć intensywności najwyższego pasma (ok. 750 cm^{-1}), a ponadto pojawiły się problemy z odtwarzaniem intensywności oraz położenia pasm ok. 1300 cm^{-1} ; dotyczą one jednakże wszystkich testowanych metod, nie jest to odosobniony przypadek.

Spośród metod przebadanych pod względem rezultatów symulacji widm IR wyliczonych z użyciem czynników skalujących z repozytorium CCCBDB, jak również biorąc pod uwagę widma wyliczone z uwzględnieniem „roboczego” czynnika skalującego, najlepiej sprawdziła się metoda B3LYP/DB – świadczy o tym położenie maksimum pików i ich intensywności, podczas gdy reszta metod zaniża intensywności pików oraz lekko je przesuwają. Zadeklarowanie obecności polimeru (rys. S-39 oraz S-40) spowodowało analogiczne zmiany jak dla widm Ramana – przesunięcia pików w stronę większych długości fali, poza jednym pikiem w MC1-TTC (ok. 1081 cm^{-1}).

Tabela 5.1: Analiza drgań (wyrażonych w cm^{-1}) poszczególnych grup obecnych w swobodnych cząsteczkach SP1 i SP2 oparta na wizualizacji programem GaussView dla metody B3LYP/DB; nieskal. – wartości nieskalowane (czyste z obliczeń), przeskal. – wartości przeskalowane na podstawie danych empirycznych dla metody B3LYP/DB (czynnik skalujący: 0.981); Ar – związki aromatyczne; w nawiasie podano, której części dotyczy dane drganie; OUT – drganie poprzeczne; znak „/” oznacza, że dla danej liczby falowej istnieje różnica w drganiach – inne grupy drgają w SP1/SP2; znak „+” oznacza, że poza drganiami wyszczególnionymi przed „/”, dodatkowo pojawiają się inne drgania w SP2.

SP1		SP2		interpretacja drgań
nieskal.	przeskal.	nieskal.	przeskal.	
3230.15	3168.78	3250.29	3188.53	Ar(chromen-CH)
3216.34	3155.23	3223.92	3162.67	Ar(chromen-CH)
3214.69	3153.61	3215.22	3154.13	Ar(chromen-CH)/Ar(piran-CH)
3202.76	3141.91			Ar(chromen-CH)
3198.85	3138.07	3198.47	3137.70	Ar(indolin-CH)
3191.10	3130.47	3190.64	3130.02	Ar(indolin-CH)
3175.28	3114.95	3174.63	3114.31	Ar(indolin-CH)
3172.28	3112.01	3173.05	3112.76	Ar(piran-CH)
3167.28	3107.10	3166.75	3106.58	Ar(chromen-CH)/Ar(indolin-CH)
		3148.14	3088.33	CH ₃ (OCH ₃)
3136.75	3077.15	3138.48	3078.85	CH ₃ (indol-C)
3126.37	3066.97	3126.57	3067.17	CH ₃ (indol-N)
3111.65	3052.53	3110.85	3051.74	CH ₃ (indol-C)

Kontynuacja na następnej stronie

Tabela 5.1 – kontynuacja z poprzedniej strony

SPI		SP2		interpretacja drgań
nieskal.	liczba falowa przeskal.	nieskal.	liczba falowa przeskal.	
3102.96	3044.00	3102.34	3043.40	CH ₃ (indol-C)
3093.83	3035.05	3092.75	3033.99	CH ₃ (indol-C)
3085.53	3026.90	3085.14	3026.51	CH ₃ (indol-N)
		3079.65	3021.14	CH ₃ (OCH ₃)
3043.92	2986.09	3043.20	2985.38	CH ₃ (indol-C)
3037.86	2980.14	3037.29	2979.58	CH ₃ (indol-C)
		3021.05	2963.65	CH ₃ (OCH ₃)
3005.73	2948.62	3005.96	2948.85	CH ₃ (indol-N)
1694.57	1662.37	1695.01	1662.80	Ar(piran)
1642.63	1611.42	1641.53	1610.34	Ar/Ar(indolin)
1641.13	1609.95	1638.25	1607.12	Ar/Ar(chromen)
1609.19	1578.62	1608.77	1578.20	Ar(chromen), NO ₂ /Ar(chromen)
1553.39	1523.88	1554.07	1524.54	Ar(chromen), NO ₂ /+CH ₃ (OCH ₃)
1521.25	1492.35	1521.73	1492.82	Ar(indolin-CH), CH ₃ /Ar(indolin-CH), CH ₃ (indol)
1519.26	1490.39			CH ₃
1517.37	1488.54	1517.59	1488.76	Ar(indolin-CH), CH ₃ /Ar(indolin-CH), CH ₃ (indol)
1510.36	1481.66	1510.24	1481.55	Ar(-CH), CH ₃ /Ar(indolin-CH), CH ₃ (indol)
		1509.06	1480.39	CH ₃ (OCH ₃)
1508.02	1479.37	1502.45	1473.90	Ar(chromen-CH), CH ₃ /Ar(chromen), CH ₃
1500.71	1472.20	1500.86	1472.34	Ar(indolin-CH), CH ₃ (indol-N)/Ar(indolin-CH), CH ₃
		1500.48	1471.97	CH ₃ (OCH ₃ , indol-N)
1492.40	1464.04	1492.49	1464.13	Ar(indolin-CH), CH ₃
1476.85	1448.79	1481.68	1453.53	Ar(chromen)/Ar(chromen-CH), CH ₃ (OCH ₃)
		1471.08	1443.13	Ar(chromen-CH), CH ₃ (OCH ₃)
1463.32	1435.52	1462.40	1434.61	Ar(indolin-CH), CH ₃ (indol-N)/Ar(-CH), CH ₃ (indol-N)
		1426.58	1399.47	Ar(CH), CH ₃ (indol-N)
		1424.26	1397.20	Ar(chromen), CH ₃
1410.92	1384.11			Ar(chromen-CH)
1404.12	1377.44	1404.24	1377.56	CH ₃ (indol-C)
		1385.79	1359.46	Ar(chromen)
1380.73	1354.50	1380.97	1354.73	Ar(indolin)
1355.83	1330.07	1349.36	1323.72	Ar(chromen), NO ₂ (C-N)/Ar, NO ₂
1330.56	1305.28	1330.29	1305.01	Ar(indolin-CH), CH ₃ (indol-N)/ Ar(indolin-CH),
				CH ₃ (indol)
1321.57	1296.46	1321.79	1296.68	Ar(indolin), indol (C-N)/Ar, indol
		1305.71	1280.90	Ar(chromen), CH ₃ (OCH ₃)
1300.27	1275.56	1299.85	1275.15	Ar, C-O/Ar(chromen), Ar(indolin-CH)
1287.59	1263.13	1284.04	1259.64	Ar(-CH), indol/Ar(indolin), indol, CH ₃ (indol)
1260.51	1236.56	1260.01	1236.07	Ar(-CH), CH ₃ , C _{spiro} / Ar(indolin-CH), CH ₃ (indol)
1244.31	1220.67	1239.49	1215.94	Ar(chromen-CH), CH ₃ (indol-N)/Ar(chromen-CH), CH ₃
		1220.41	1197.22	Ar(chromen-CH), CH ₃ (indol), CH ₃ (OCH ₃)
1204.86	1181.97	1204.12	1181.24	Ar(-CH), CH ₃
1159.62	1137.59	1158.32	1136.31	Ar(-CH), CH ₃ (indol-N), C _{spiro} /Ar, CH ₃ , C _{spiro} , indol
1148.23	1126.41	1146.55	1124.77	Ar(-CH), CH ₃ (indol-N)/CH ₃ (indol-N)
1145.87	1124.10	1142.87	1121.16	Ar(chromen-CH), CH ₃ (indol-N)/Ar, CH ₃ , OCH ₃
		1139.80	1118.14	Ar(indolin), CH ₃ (indol)
1119.51	1098.24	1119.07	1097.81	Ar(-CH), CH ₃ , C _{spiro} /Ar(-CH), CH ₃ (indol), C _{spiro}
1104.44	1083.46	1108.73	1087.66	Ar(chromen-CH)
1086.77	1066.12	1086.94	1066.29	Ar(indolin), CH ₃ /Ar(indolin), CH ₃ (indol)
1044.93	1025.08	1045.08	1025.22	Ar(indolin), CH ₃ /Ar(indolin-CH), CH ₃ (indol)
1036.39	1016.70	1036.69	1016.99	Ar(indolin), CH ₃ /CH ₃ (indol-C)
		1011.26	992.05	Ar, CH ₃ , OCH ₃ , C _{spiro}
		1006.87	987.74	Ar(piran-CH OUT)
997.31	978.36	991.10	972.27	Ar(piran), CH ₃ , C _{spiro} /Ar, CH ₃ , C _{spiro}
967.76	949.37	960.02	941.78	Ar(chromen), CH ₃ /+NO ₂ , OCH ₃
945.69	927.72	944.85	926.90	Ar(indolin-CH OUT)
941.21	923.33			Ar(chromen-CH OUT)
935.70	917.92			Ar(-CH), CH ₃ /Ar(indolin), CH ₃ (indol), C _{spiro}
		929.81	912.14	Ar(chromen), CH ₃ , C _{spiro}
		924.12	906.56	Ar(chromen-CH OUT)
		919.55	902.08	Ar(chromen-CH OUT)
853.59	837.37	858.95	842.63	Ar(chromen-CH), CH ₃ /Ar(chromen), Ar(indolin-CH
				OUT), CH ₃
829.41	813.65	832.27	816.46	Ar(chromen-CH OUT), Ar(indolin), CH ₃
817.48	801.95			Ar(chromen-CH OUT), NO ₂
		802.64	787.39	Ar(chromen-CH OUT), Ar(indolin)
		799.63	784.44	Ar, CH ₃ , OCH ₃ , C _{spiro} , NO ₂
779.60	764.79	777.96	763.18	Ar, CH ₃ /Ar, CH ₃ (indol), NO ₂
774.90	760.18			Ar(-CH OUT), CH ₃ , NO ₂
772.45	757.77	769.67	755.05	Ar(chromen-CH OUT), Ar(indolin-CH), CH ₃ , NO ₂ /Ar(-
				NO ₂), NO ₂
754.42	740.09	753.44	739.12	Ar(indolin-CH OUT), Ar(chromen-CH),
				CH ₃ /Ar(indolin-CH OUT)
753.09	738.78	752.83	738.53	Ar(indolin-CH OUT), Ar(chromen), CH ₃ (indol-
				C)/Ar(OUT)
		743.27	729.15	Ar

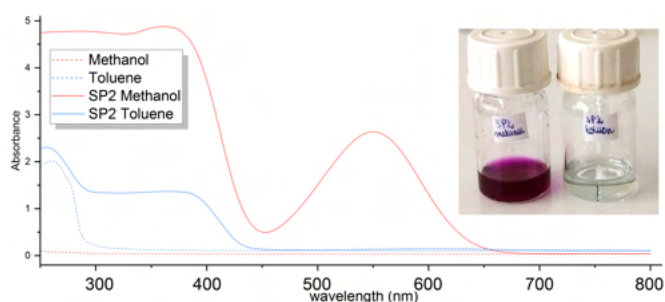
Kontynuacja na następnej stronie

Tabela 5.1 – kontynuacja z poprzedniej strony

SP1		SP2		interpretacja drgań
nieskal.	liczba falowa przeskal.	nieskal.	liczba falowa przeskal.	
693.71	680.53	670.93	658.18	Ar(chromen), Ar(indolin OUT), NO ₂
636.71	624.61	622.15	610.33	Ar, OCH ₃ , C _{spiro}
		594.56	583.26	Ar, CH ₃ (indol-C), C _{spiro}
		540.85	530.57	Ar, OCH ₃ , C _{spiro} , NO ₂
528.61	518.57			Ar, OCH ₃ , C _{spiro}
503.55	493.98			Ar, OCH ₃ , NO ₂
		496.41	486.98	Ar(chromen), Ar(indolin-CH OUT), CH ₃ , NO ₂
				Ar(indolin-CH OUT), Ar(chromen), CH ₃ , NO ₂
				Ar(indolin OUT), Ar(chromen), OCH ₃

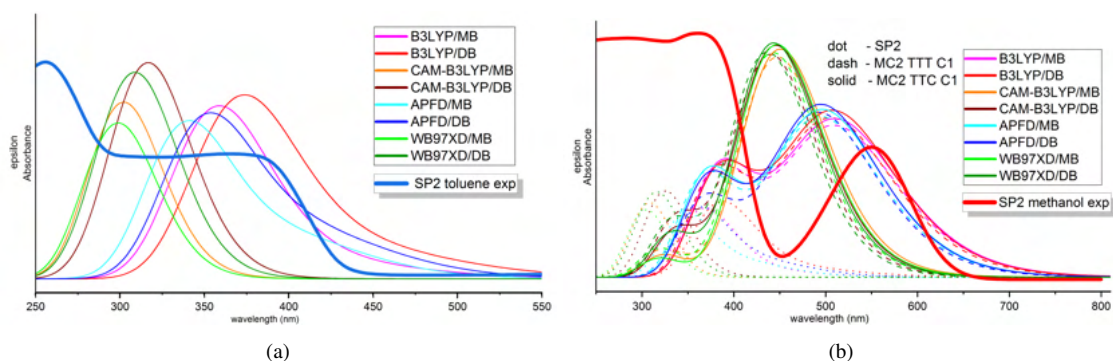
5.3.2 UV-Vis

Chcąc prawidłowo odtworzyć wygląd widm UV-Vis, należało wykonać dodatkowe obliczenia: prześledzić zachowanie obu spiropiranów w dwóch rozpuszczalnikach znacząco różniących się polarnościami, tak jak podczas analizy dominującej formy spiropiranu. W tym celu wybrano metanol oraz toluen. Bardziej szczegółowa analiza zostanie przeprowadzona dla SP2, dla którego dokonano pomiarów eksperymentalnych przedstawionych na rys. 5.14.



Rysunek 5.14: Widma UV-Vis zarejestrowane dla SP2 rozpuszczonego w metanolu lub w toluenie, a także widma dla samych rozpuszczalników. Pomiary wykonano dla temperatury pokojowej bez dodatkowego naświetlania lub ogrzewania roztworów. Dla pomiarów ze spiropiranem jako pomiar referencyjny wykonano pomiar dla rozpuszczalnika.

Widmo absorpcyjne dla samego metanolu nie wnosi żadnego wkładu w wygląd widma absorpcyjnego dla roztworu spiropiranu w metanolu. Natomiast czysty toluen absorbuje w dalekim ultrafiolecie (poniżej 300 nm), co może mieć wpływ na postać widma absorpcyjnego roztworu spiropiranu w toluenie, jednakże trudno wyodrębnić maksimum tego pasma, dlatego też analiza dla tego przypadku będzie bazować na uwzględnianiu wyłącznie absorpcji w niskim ultrafiolecie (powyżej 300 nm).



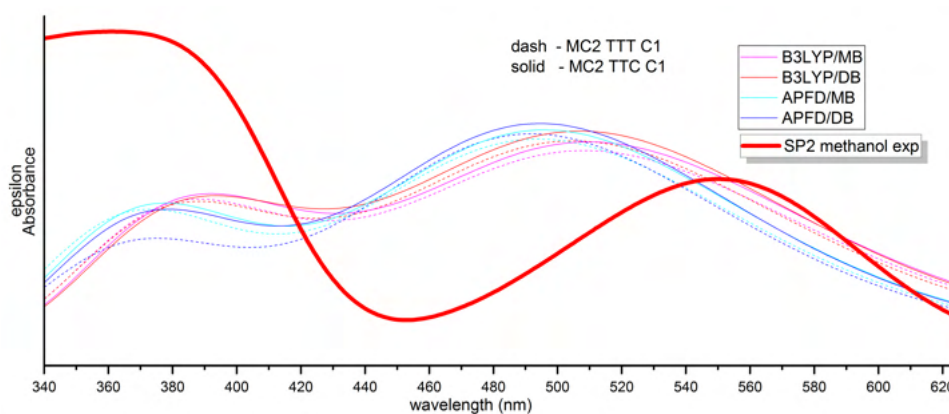
Rysunek 5.15: Wyniki symulacji widm UV-Vis dla SP2: (a) w postaci formy zamkniętej w toluenie; (b) dla jego wszystkich izomerów w metanolu. Pogrubioną linią zaznaczono widmo empiryczne.

W przypadku toluenu sytuacja jest prostsza: absorpcja powinna zachodzić tylko i wyłącznie w ultrafiolecie, dlatego też spiropiran powinien istnieć w dominującej formie zamkniętego pierścienia. Stąd też analiza zostanie oparta na symulacji widm TD dla cząsteczki zamkniętej formy SP2

w odniesieniu do widma empirycznego, jak pokazano na rys. 5.15(a).

Wszystkie metody prawidłowo przewidziały absorpcję w ultrafiolecie. Rozstrzygnięcie o najlepszej metodzie nie będzie więc łatwe, gdyż pasmo absorpcji uzyskane empirycznie jest bardzo szerokie. Dlatego też można podejść do tematu dwojako. Albo uznać, że najlepiej sprawdziła się metoda APF-D/MB, gdyż maksimum położenia krzywej zasymulowanej znajduje się w centrum pasma empirycznego lub też, podobnie jak w dotychczasowych analizach pozostałych właściwości, rezultaty symulacji najbardziej zbliżone do stanu faktycznego uzyskano metodą B3LYP/DB, gdyż metoda ta najlepiej przewidziała maksymalny zakres absorpcji, jak również szerokość pasma. Mankamentem wyników symulacji dla B3LYP/DB jest lekkie przesunięcie batochromowe powodujące zanikanie absorpcji poza zakresem przewidzianym przez eksperyment.

Bardziej skomplikowana jest analiza dla spiropiranu rozpuszczonego w metanolu. Trudno jest rozstrzygnąć, nie mając żadnych przesłanek, czy absorbuje jedna forma (która zdecydowanie przeważa w roztworze), czy też mieszanina obu form (pomijając istnienie różnych izomerów formy otwartej). Na podstawie oglądu rys. 5.15(b) zdecydowano, że wyniki najbliższe eksperymentowi otrzymano dla formy otwartej, w której oba pasma mają zbliżoną wysokość.



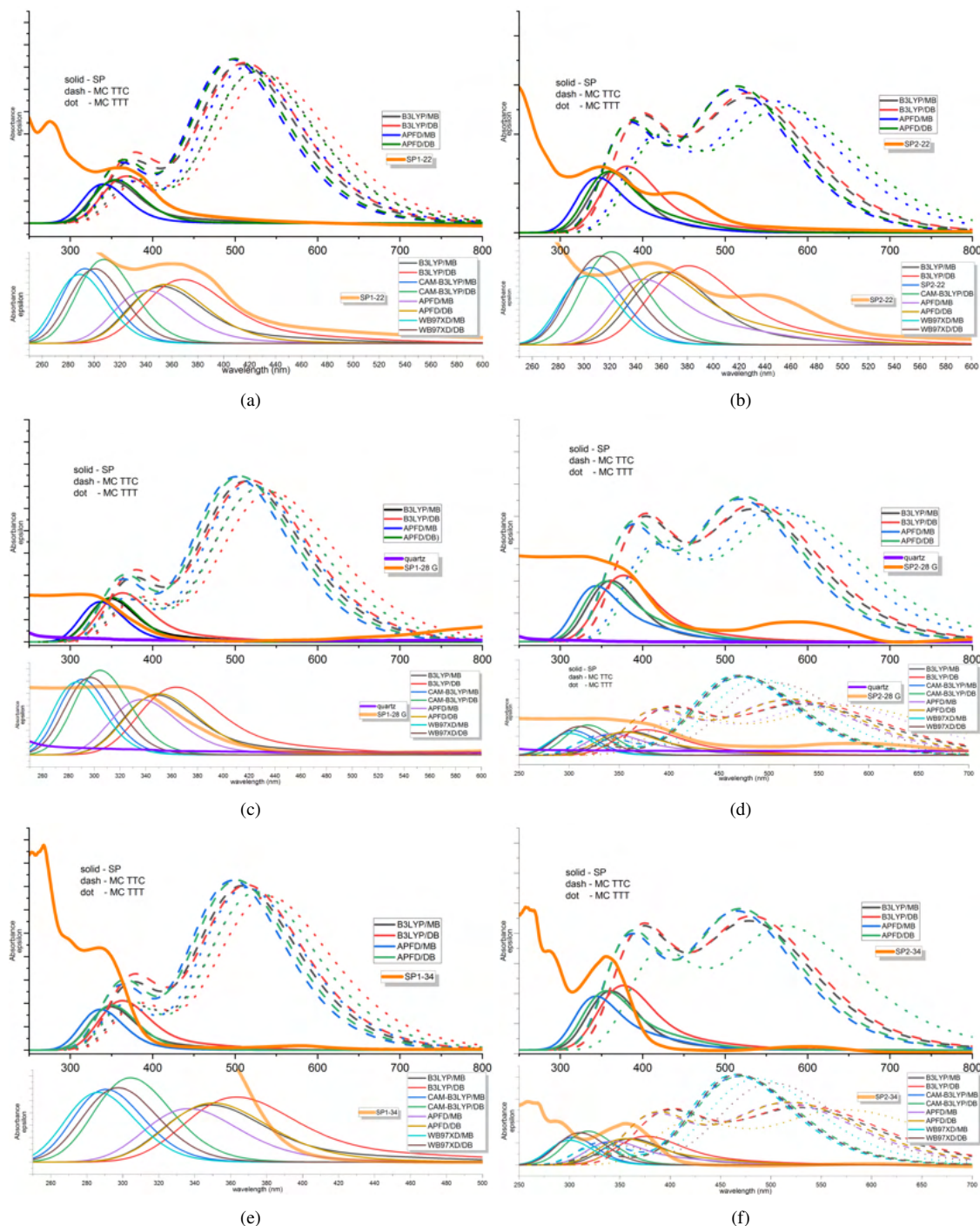
Rysunek 5.16: Widma UV-Vis dla formy otwartej SP2 w metanolu, a także widmo empiryczne.

Po dokonaniu eliminacji pozostałych przypadków, pozostało kilka widm teoretycznych wyliczonych jedynie dwoma metodami – B3LYP oraz APF-D – dla obu testowanych baz funkcyjnych (rys. 5.16). Relacje pomiędzy wysokościami pasm były odwrotne niż wykazał eksperyment. Niższe pasmo każdorazowo zlokalizowane było na pograniczu ultrafioletu i światła widzialnego – B3LYP wskazuje na maksimum ok. 390-400 nm, APF-D ok. 370-380 nm, natomiast dla pasma empirycznego maksimum leży ok. 370 nm. Tak więc w przypadku tej składowej widma uzyskane wyniki są bliskie oczekiwaniom, lepiej wypadła metoda nowsza. W przypadku pasma z zakresu światła widzialnego różnica pomiędzy symulacją a rzeczywistością jest większa: o ile maksimum empirycznej krzywej absorpcji przypada ok. 550 nm, wyniki uzyskane z obliczeń wskazują, że dla metody B3LYP maksimum jest ok. 510 nm, a dla APF-D ok. 500 nm. Niemniej jednak wszystkie te wartości odpowiadają widzianej barwie czerwonej roztworu (zakres 495-570 nm [165]). Pozostałe metody dawały pasma również o dwóch maksimach, ale stosunek ich wysokości był znacząco większy, a ponadto wystąpił efekt hipsochromowy (różnica wynosiła ok. 100 nm w odniesieniu do pasm empirycznych).

Biorąc pod uwagę wszystkie wcześniejsze analizy oraz wzajemny stosunek wysokości obu pasm, okazuje się, że najlepszą metodą jest B3LYP (zwłaszcza w połączeniu z MB), choć B3LYP/DB dla izomeru TTT również daje bardzo dobre rezultaty.

Generalnie, porównując zasymulowane widma dla izomerów TTT i TTC można stwierdzić, że izomer TTT na ogół daje niższe pasma w zakresie ultrafioletu (wyjątkiem jest B3LYP/MB), choć ich maksima znajdują się w tych samych miejscach. Identyczna tendencja, jeśli chodzi o stosunek

wysokości pasm izomerów występuje dla pasma w zakresie światła widzialnego, natomiast dochodzi do lekko batochromowego przesunięcia w widmie izomeru TTC względem położenia w widmie izomeru TTT (jedynie dla APF-D/DB efekt jest hipsochromowy). Wyniki te jednakże nie mogą być indykatorem form rzeczywiście istniejących w roztworze, gdyż brak jest dokładniejszych danych empirycznych na ten temat.



Rysunek 5.17: Wyniki symulacji widm UV-Vis dla: (a) SP1 w PVA; (b) SP2 w PVA; (c) SP1 w PS; (d) SP2 w PS; (e) SP1 w PMMA; (f) SP2 w PMMA. Na górnym wykresie metody, które najlepiej odtwarzały widmo empiryczne dla roztworu metanolu; na dolnym wykresie wszystkie metody dla SP (MC). Krzywa zaznaczona grubszą linią, dotyczy widma UV-Vis dla folii polimerowej o najmniejszym stężeniu zbadanej empirycznie.

Wyniki symulacji dla obu spiropiranów w polimerach zgromadzone na rys. 5.17 w zestawieniu

z wynikami pomiaru widma UV-Vis dla najmniejszego z testowanych empirycznie stężeń dla danego polimeru.

Symulacja widm w PVA (dla SP2 wyniki są bardziej niejednoznaczne) oraz PMMA daje podobne rezultaty: obliczenia wskazują na zamkniętą formę spiropiranu, która najlepiej jest opisywana metodami B3LYP/MB oraz APF-D/DB (dla SP1 dla PVA można by wybrać ewentualnie B3LYP/DB, gdyby jako kryterium wybrać maksymalny zakres absorpcji, a dla SP2 ω B97X-D/DB, gdyby chodziło o odwzorowanie środkowego pasma absorpcji).

Z kolei widma w PS najlepiej opisywane są metodą APF-D/MB. B3LYP powoduje przesunięcie maksimum absorpcji w stronę dłuższych fal niż wynika to z widm empirycznych. Dla SP2 obliczenia wskazały na obecność merocyjaniny w postaci izomeru TTT; gdyby uznać pasmo w świetle widzialnym za pomijalnie małe, wówczas najlepsze wyniki uzyskano by metodą B3LYP/DB.

Wyniki te stoją w opozycji do rozważań dotyczących wzajemnych relacji pomiędzy formami spiropiranu przeprowadzonych podczas analizy stabilności energetycznej: w polimerach polarnych symulacje (podparte wynikami eksperymentalnymi) wskazały na obecność formy zamkniętej, a w niepolarnym PS obecność merocyjaniny.

5.4 Właściwości NLO

Kluczowym elementem zaplanowanych badań teoretycznych jest analiza potencjalnych właściwości nieliniowo optycznych. W tym celu wykonano obliczenia tensorów polaryzowalności (α), a także hiperpolaryzowalności pierwszego (β) i drugiego rzędu (γ) dla przypadku statycznego – $\alpha(0,0)$, $\beta(-\omega,\omega,0)$, $\gamma(-\omega,\omega,0,0)$ – oraz trzech przypadków dynamicznych: 266 nm, 532 nm oraz 1064 nm – $\alpha(-\omega,\omega)$, $\beta(-2\omega,\omega,\omega)$, $\gamma(-2\omega,\omega,\omega,0)$.

W obrębie tej sekcji wszystkie wyniki będą zrelatywizowane do wyników dla cząsteczki mocznika wyliczonych przy użyciu identycznych metod jak badana cząsteczka. Ze względu na ryzyko „dopasowania” uzyskiwanych wartości do oczekiwań, podawane wartości będą stanowiły krotność wartości uzyskanych dla cząsteczki mocznika mającej symetrię C_2 , nie będą to czyste wartości tensorów dla cząsteczek spiropiranów. W ten sposób błąd metody w większym stopniu powinien być kompensowany poprzez uwzględnianie wartości uzyskiwanych przez obie cząsteczki². Podane zostaną także wartości „surowe” uzyskane z obliczeń w celu ich ewentualnego zestawienia z wartościami literaturowymi.

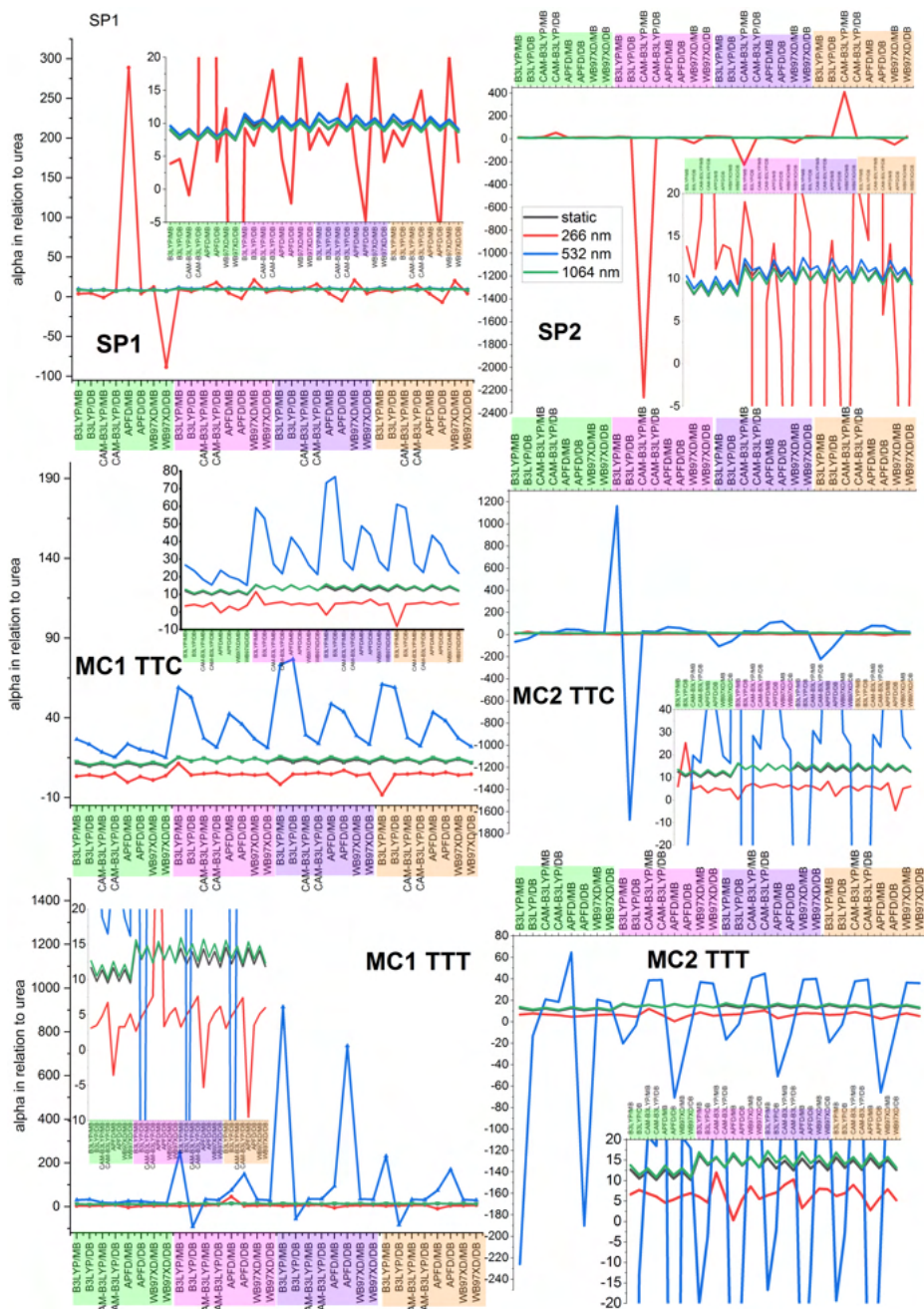
5.4.1 Uzyskiwane wartości parametrów NLO a zastosowana metoda obliczeń

Pierwszym etapem analizy jest przegląd wszystkich obliczeń (metod i baz funkcyjnych) dla badanych cząsteczek i ustalenie metody, która posłuży do bardziej wnikliwej analizy właściwości NLO.

Właściwości NLO pierwszego rzędu – tensory polaryzowalności

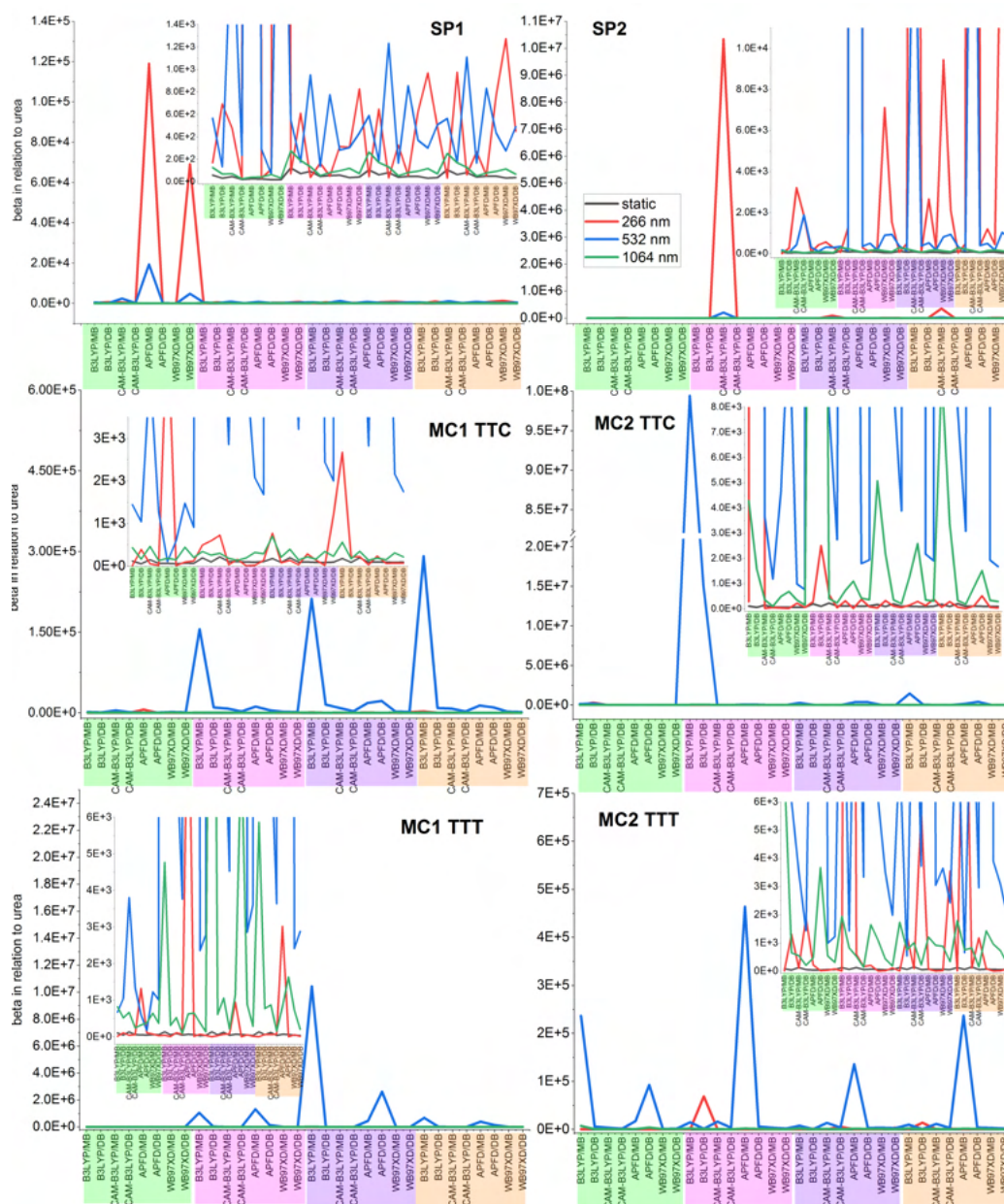
Dla SP1 wartości α (rys. 5.18) stanowią od -100 (ω B97X-D/DB) do 300 (APF-D/MB) krotności wartości otrzymanych dla mocznika. Wartości skrajne uzyskano dla częstości wzbudzającej 266 nm, co jest charakterystyczne dla obu badanych cząsteczek zamkniętych form spiropiranów. Wartości dla cząsteczki swobodnej są od 7 do 10 razy większe niż dla mocznika (poza 266 nm), a dla polimerów od 9 do 12 razy. Nieco lepiej prezentują się wyniki tensorów polaryzowalności dla SP2: wartości ekstremalne to -2300 oraz 400 (CAM-B3LYP/MB) razy więcej niż dla mocznika, wartości dla cząsteczki swobodnej od 8 do 11 razy, a dla polimeru od 10 do 14 razy. Najniższą wartość w przypadku obu spiropiranów (poza 266 nm dla SP2, gdzie najniższą wartość uzyskano dla CAM-B3LYP/MB) dostarczyła metoda ω B97X-D/DB. Generalnie niższe (co do wartości bezwzględnej) wartości dawała DB, a wartości dla 266 nm i 532 nm są porównywalne.

²Uwaga dotycząca analizy wyników: ze względu na możliwość powstania ujemnych wartości tensorów [281], jako najniższe wartości NLO będą uznawane wartości o najmniejszym module.



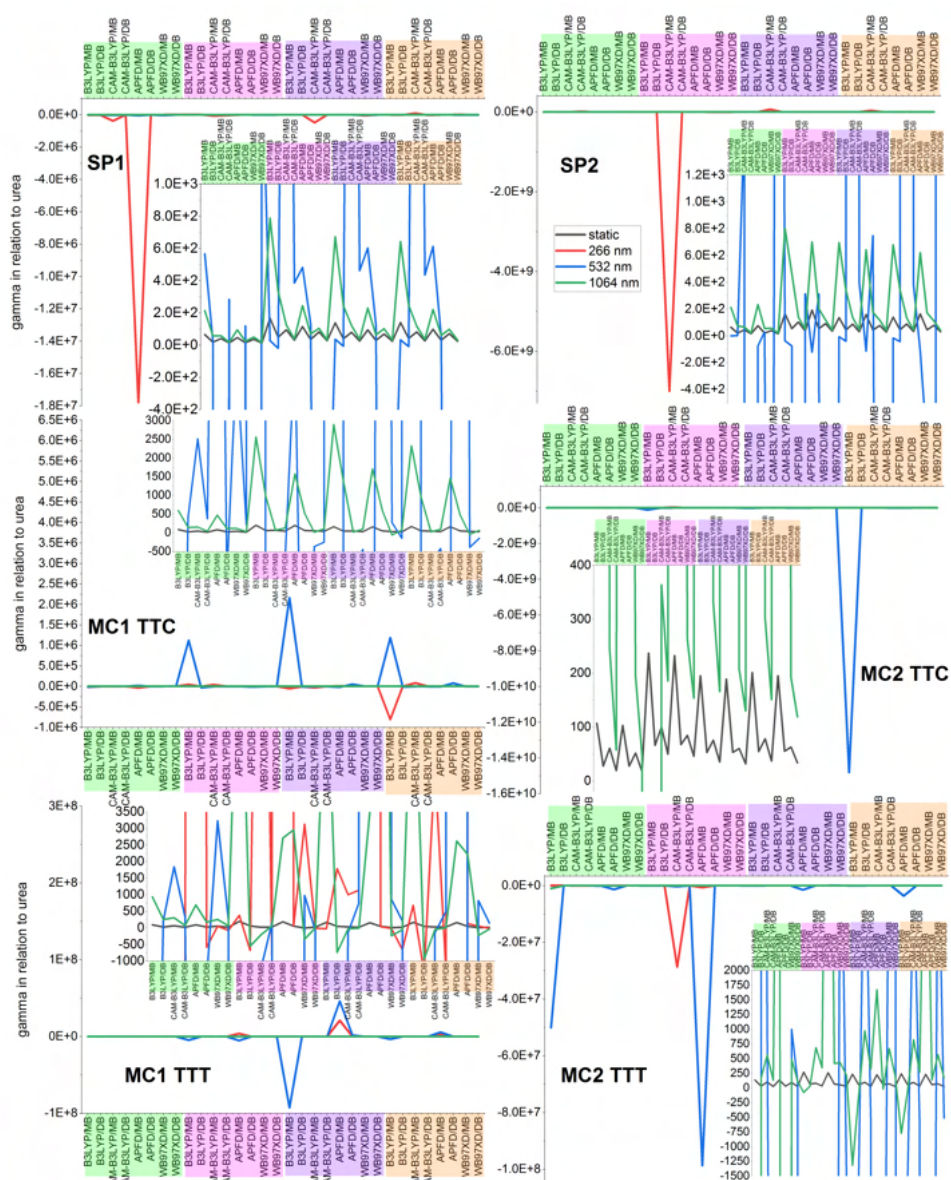
Rysunek 5.18: Wyniki obliczeń tensorów hiperpolaryzowalności α dla wszystkich stabilnych izomerów SP1 i SP2 przedstawione jako krotność wartości uzyskanych tymi samymi metodami dla cząsteczki mocznika o symetrii C_2 dla przypadku statycznego oraz trzech długości fali wzbudzającej: 266 nm, 532 nm oraz 1064 nm. W celu zachowania czytelności umieszczono wstawki ze zmienionym zakresem osi rzędnych. Na zielono: cząsteczka swobodna, na różowo: PVA, na fioletowo: PS, na pomarańczowo: PMMA. Linie łączące poszczególne punkty mają ułatwić śledzenie wyników; nie mają sensu fizycznego.

Merocyjanina wykazuje niewielkie zróżnicowanie w zależności od izomeru. Na ogół izomery MC1 mają podobne właściwości jak SP1: wartości dla cząsteczki swobodnej wynoszą zwykle od 9 do 13, a dla polimerów od 12 do 17 razy większe niż cząsteczka referencyjna. Różnice dotyczą jedynie wartości skrajnych: dla MC1 o izomerze TTC i grupie punktowej C_1 wartości ekstremalne to od -10 (B3LYP/MB) do 90 (B3LYP/DB), a dla MC1-TTT o grupie punktowej C_s od -100 do 950 (B3LYP) krotności wartości cząsteczki mocznika, co jest związane z przypadkami dynamicznymi 532 nm (oraz 266 nm dla izomeru TTC).



Rysunek 5.19: Wyniki obliczeń tensorów hiperpolaryzowalności β dla wszystkich stabilnych izomerów SP1 i SP2 przedstawione jako krotność wartości uzyskanych tymi samymi metodami dla cząsteczki mocznika o symetrii C_2 dla przypadku statycznego oraz trzech długości fali wzбудzającej: 266 nm, 532 nm oraz 1064 nm. W celu zachowania czytelności umieszczono wstawki ze zmienionym zakresem osi rzędnych. Na zielono: cząsteczka swobodna, na różowo: PVA, na fioletowo: PS, na pomarańczowo: PMMA. Linie łączące poszczególne punkty mają ułatwić śledzenie wyników; nie mają sensu fizycznego.

Dla MC2 rozważane są izomery o grupie punktowej C_1 . Wartości dla cząsteczki swobodnej w przypadku statycznym (oraz dla 1064 nm) są większe od 10 do 14 razy od mocznika niezależnie od izomeru, a dla polimerów stosunek ten wynosi od 12 do 17/19 (izomer TTC/TTT). Zróżnicowanie dotyczy wartości ekstremalnych powstałych dla 532 nm: dla TTT to od -230 (B3LYP/MB) do 70 (CAM-B3LYP/DB), a dla TTC od -1700 (B3LYP/DB) do 1200 (B3LYP/MB) razy. Analizując α statyczne (jako najmniej zmienne w zależności od metody obliczeń) dla obu spiropiranów, uzyskane wartości wskazują, że dla obu spiropiranów najniższy sygnał otrzymano dla formy zamkniętej, a najwyższy dla izomeru TTT.



Rysunek 5.20: Wyniki obliczeń tensorów hiperpolaryzowalności γ dla wszystkich stabilnych izomerów SP1 i SP2 przedstawione jako krotność wartości uzyskanych tymi samymi metodami dla cząsteczki mocznika o symetrii C_2 dla przypadku statycznego oraz trzech długości fali wzбудzającej: 266 nm, 532 nm oraz 1064 nm. W celu zachowania czytelności umieszczono wstawki ze zmienionym zakresem osi rzędnych. Na zielono: cząsteczka swobodna, na różowo: PVA, na fioletowo: PS, na pomarańczowo: PMMA. Linie łączące poszczególne punkty mają ułatwić śledzenie wyników; nie mają sensu fizycznego.

Właściwości NLO drugiego rzędu – tensory hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu

Wyniki β (rys. 5.19) SP1 dla swobodnej cząsteczki w przypadku statycznym (i dla 1064 nm) są nawet 150 razy lepsze niż dla mocznika; dla polimerów ponad 300 razy lepsze. dla SP2 wyniki dla cząsteczki w próżni są wyższe niż dla SP1, tzn. nawet 160 razy większe niż dla mocznika, a dla polimerów stanowią do 350 krotności (w przypadku statycznym do 150 krotności) wartości uzyskanych dla materiału referencyjnego. Wartości maksymalne pojawiły się dla 266 nm i sięgają niemal $1.2 \cdot 10^5$ razy więcej niż dla cząsteczki odniesienia (APF-D/MB) dla SP1, a dla SP2 dwa rzędy wielkości więcej ($1.1 \cdot 10^7$ dla CAM-B3LYP/MB).

β w przypadku statycznym dla MC1 jest bardzo zbliżone dla cząsteczki swobodnej i polimerów, tzn. wartości są poniżej 140 dla TTT oraz 200 krotności mocznika dla TTC, natomiast uwzględniając

przypadki dynamiczne wartości osiągają 500/1400 (TTC dla 1064 nm dla cząsteczki swobodnej/w polimerach) oraz 4000/6 000 (TTT dla 1064 nm dla cząsteczki swobodnej/w polimerach) razy lepsze rezultaty niż mocznik. Wartości maksymalne pojawiły się dla 532 nm i sięgają niemal $1 \cdot 10^7$ (B3LYP/MB) razy więcej niż cząsteczka referencyjna dla TTT, a dla TTC niemal dwa rzędy wielkości mniej ($3 \cdot 10^5$ razy dla B3LYP/MB). Dla MC2 przypadek statyczny cząsteczki swobodnej TTC osiąga wartości do 150 (TTT podobnie: do 130), dla polimerów 300 (TTT niemal dwukrotnie mniej, do 160) razy większe niż materiał referencyjny, a dynamiczne są kilka rzędów wielkości większe niż statyczne. Tendencje wartości maksymalnych są odwrotne niż dla MC1 – dla TTC o dwa rzędy wielkości większe niż w izomerze TTT ($1 \cdot 10^8$ razy – B3LYP/MB – w stosunku do $5 \cdot 10^5$ razy – APF-D/MB) – i występują dla 532 nm.

Dla SP1 uzyskane wartości β rosną w kolejności: SP1, MC1-TTC, MC1-TTT, natomiast dla SP2 wyniki silnie zależą od przypadku obliczeniowego, choć każdorazowo forma zamknięta uzyskuje najniższe wartości. Niemal zawsze (poza izomerami TTT) spiropiran SP2 powinien generować wyższy sygnał NLO niż SP1.

Właściwości NLO trzeciego rzędu – tensory hiperpolaryzowalności drugiego rzędu

Wyniki obliczeń γ dla SP1 i SP2 (rys. 5.20) jako cząsteczki w próżni dla przypadku statycznego wskazały wartości krotności poniżej 100, dla polimerów dwukrotnie więcej; dla przypadków dynamicznych dla cząsteczki swobodnej wartości co najmniej 200 razy, a dla polimerów kilka tysięcy razy większe niż dla mocznika. Najwyższe wartości zostały wyliczone dla metody APF-D/MB (SP1) oraz CAM-B3LYP/MB (SP2) i dotyczyły obliczeń z falą wzbudzającą 266 nm.

Izomer TTC w przypadku MC1 ma gorsze właściwości NLO trzeciego rzędu niż TTT: zarówno dla cząsteczki swobodnej, jak i dla polimerów w przypadku statycznym osiągane wartości są na podobnym poziomie ok. 200 razy lepszych wyników niż dla cząsteczki referencyjnej, natomiast dla izomeru TTT dla polimerów do ok. 250 razy. Najwyższe wartości uzyskano dla przypadków dynamicznych dla B3LYP/MB (oba izomery dla 532 nm) oraz APF-D/MB (TTT dla 532 nm).

Dla izomerów MC2 sytuacja jest odwrotna: to izomer TTC generuje wyższy sygnał NLO niż izomer TTT. Najwyższe wartości otrzymano dla B3LYP/MB (TTC i TTT dla 532 nm), APF-D/MB (TTT dla 532 nm) oraz CAM-B3LYP/MB (TTT dla 266 nm).

Podobnie jak dotychczas, forma zamknięta spiropiranu daje najniższe wartości γ , natomiast dla merocyjanin nie można wskazać pojedynczego izomeru – istotny wpływ ma wybór przypadku obliczeniowego.

5.4.2 Zależności NLO pomiędzy izomerami spiropiranów

Ze względu na osiągnięte wyniki z wcześniejszych badań teoretycznych właściwości spiropiranów (optymalizacja geometrii, zależności energetyczne, dopasowanie widm symulowanych do empirycznych) oraz uwzględniając wnioski z powyższej analizy właściwości NLO, zdecydowano się dokładnie przebadać właściwości NLO dla metody B3LYP w obu bazach funkcyjnych (rys. 5.21(a) oraz 5.21(b)), pomimo przeszacowania wartości (na tle pozostałych metod) dla form merocyjanin.

Tensory polaryzowalności

Obliczenia metodą B3LYP/MB wskazały, że w przypadku statycznym wartości α dla cząsteczki swobodnej stanowią od 9 do 13 krotności wartości dla mocznika, dla polimerów od 10 do 16, a tendencje są jednakowe, tzn. każdorazowo SP1 ma najgorsze właściwości NLO (SP2 lepszy niż SP1), następnie MC (dla polimerów istnieje delikatne rozróżnienie pomiędzy izomerami tej formy: nieznacznie wyższe odpowiedzi NLO generuje izomer TTT). Użycie DB powoduje jedynie spadek uzyskiwanych wartości – dla cząsteczki swobodnej do 7-11 krotności mocznika, a dla polimerów 9-14. Przypadek dynamiczny dla 1064 nm wskazał identyczną relację pomiędzy formami spiropiranu (jak dla przypadku statycznego) niezależnie od otoczenia cząsteczki. Rozbudowanie bazy funkcyjnej powoduje również pogorszenie generowanych efektów NLO. Dla 532 nm pojawia się

większa różnorodność wyników w zależności od otoczenia badanej cząsteczki. dla swobodnej cząsteczki najlepsze właściwości NLO ma MC2-TTT (sięgają 250. krotności wyników dla mocznika), pozostałe cząsteczki są na podobnym poziomie wyników. dla PVA najlepsze rezultaty uzyskano dla MC2-TTC. Dla PS oraz PMMA najlepsza okazała się być MC1-TTT. Najwyższy sygnał wskazały obliczenia dla PVA dla MC2-TTC oraz MC1-TTT dla PS. Zastosowanie DB powoduje dość istotne zmiany w stosunku do MB. dla cząsteczki swobodnej najwyższe wartości osiągnięto dla MC1-TTT oraz MC2-TTC (40.krotność wyników mocznika). Największe wartości spośród wszystkich przypadków odnotowano dla PVA dla MC2-TTC (niemal 1700 razy lepszą niż dla cząsteczki odniesienia). Dla 266 nm wyniki dla cząsteczki w próżni sięgają 15-krotności wyników dla mocznika, najlepiej sprawdził się SP2, najgorzej MC1-TTT. W polimerach wyniki są nieznacznie większe. Na ogół cząsteczki wykazują stały trend, jedynym wyjątkiem jest MC1-TTC, której odpowiedź NLO jest silnie zależna od otoczenia: dla PVA daje niemal najwyższy sygnał NLO, natomiast w innych polimerach rezultaty są przeciętne. Pozostałe cząsteczki zwykle mają następującą kolejność zwiększania efektów NLO: MC1-TTT < MC2-TTC < MC2-TTT < SP1 < SP2. Wykorzystanie B3LYP/DB spowodowało zwiększenie wartości uzyskiwanych dla cząsteczki swobodnej do 25 razy w stosunku do cząsteczki mocznika dla MC2-TTC, pozostałe cząsteczki nie przekraczają 10 razy lepszych wyników, ponownie najgorzej wypadła MC1-TTT. W polimerach najwyższy sygnał dała cząsteczka SP2, osiągając ok. 15 razy lepsze wyniki niż cząsteczka referencyjna, rezultaty dla innych cząsteczek spiropiranów są mniej niż 7-8 razy wyższe niż cząsteczka referencyjna, najłabsza z nich jest MC1-TTC. Zachowanie MC2 jest zależne od otoczenia. Wszystkie te zmiany sprawiają, że kolejność cząsteczek różni się w stosunku do MB: MC1-TTC < MC1-TTT < MC2-TTC < SP1 < MC2-TTT < SP2.

Tensory hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu

Wyniki β statycznego zwykle dają stały obraz zależności pomiędzy cząsteczkami spiropiranów: najniższy sygnał powinny dawać formy zamknięte (SP1 gorzej niż SP2), kolejne są izomery TTT (zwykle MC2 gorzej niż MC1), a najwyższą odpowiedź NLO powinny generować izomery TTC (odpowiedź zależy od otoczenia cząsteczki). Najmniejsze wartości uzyskano dla cząsteczki swobodnej (ok. 60-110 razy wyższe niż mocznik), w przypadku polimerów wartości mają rozpiętość od ok. 100 (PMMA) do ok. 190 (PVA) razy lepszych wyników w odniesieniu do cząsteczki referencyjnej. dla PVA izomery TTC mają zdecydowanie większe wartości niż pozostałe cząsteczki, a MC2 jest minimalnie lepsza niż MC1. Obraz β po rozbudowie bazy funkcyjnej uległ zmianie. MC1-TTT jest silnie zależna od otoczenia, w którym się znajduje: dla cząsteczki swobodnej daje jedną z najsilniejszych odpowiedzi nieliniowych, a dla polimerów najłabszą. Najwyższe wartości powstały niezmiennie dla izomerów TTC – zwłaszcza MC1. Najgorsze wyniki odnotowano dla izomerów TTT. SP1 pozostaje gorszym wyborem niż SP2. Wartości dla cząsteczki swobodnej wynoszą od 30 do 50 krotności cząsteczki mocznika, a dla polimerów od ok. 60 do 100 krotności, co stanowi pogorszenie wyników w stosunku do MB. β dla 1064 nm osiąga maksymalnie wartość 45 000 razy większą niż odnotowano dla mocznika dla MC2-TTC (PVA). Ta cząsteczka oraz MC1-TTT mają najbardziej zmienne zachowanie spośród wszystkich badanych izomerów. Tendencje są na ogół podobne jak dotychczas: najniższe wartości dla form zamkniętych, potem MC1-TTC, następnie MC2-TTT i MC1-TTT. Po zastosowaniu DB zwiększeniu uległy maksymalne wartości osiągane przez cząsteczki spiropiranów (do 900 razy lepiej niż mocznik), a najbardziej zmienną cząsteczką okazała się być MC1-TTT. Tendencje raczej nie uległy zmianie: formy zamknięte mają najniższe wartości, a MC2-TTT najwyższe wartości.

Przy wzbudzeniu falą 532 nm zdecydowanie wyróżniają się trzy izomery: MC2-TTC – dla PVA (ponad 100 mln razy lepszy wynik niż dla mocznika) –, oraz MC1-TTT – dla PS (ponad 10 mln razy). Na tle tych przypadków, pozostałe cząsteczki w zasadzie są niewidoczne. W wyniku rozbudowy bazy funkcyjnej znikł wyróżniający się udział MC2-TTC. Wartości są znacznie mniejsze niż dla MB – osiągając maksymalnie 40 000 razy bardziej korzystne wyniki (MC1-TTT dla PVA) niż materiał

referencyjny. Z kolei dla wzbudzenia 266 nm „widać” tylko jeden izomer – MC1-TTC, który największą wartość (ponad 2 500 razy w stosunku do cząsteczki odniesienia) osiąga dla PMMA. MC2-TTC z kolei daje najwyższy sygnał dla próżni spośród badanych cząsteczek. W polimerach znika wysoki (ponad 300 razy lepszy niż dla mocznika) sygnał SP1. Rozbudowa bazy funkcyjnej spowodowała zmianę „dominującej” cząsteczki – MC2-TTT (maksymalnie 70 000 razy w stosunku do mocznika – PVA). dla każdego przypadku ta forma osiąga najwyższe wartości.

Tensory hiperpolaryzowalności drugiego rzędu

Wyniki γ statycznego na ogół wskazują na identyczne relacje pomiędzy badanymi cząsteczkami spiropiranów: najgorzej wypadł SP1, który jest porównywalny z SP2, następnie MC1-TTC porównywalna z MC1-TTT (zwykle izomer TTC nieznacznie gorszy, poza PVA), potem MC2-TTC, a najlepsze właściwości NLO trzeciego rzędu ma MC2-TTT (w odniesieniu do mocznika lepsze ok. 120 razy dla swobodnej cząsteczki i ok. 220-270 razy w polimerach). Każdorazowo najniższe wartości uzyskano dla cząsteczki swobodnej (ok. 50-120. krotność cząsteczki odniesienia), a najwyższe dla PVA (od ok. 170 do ok. 270 razy lepiej w odniesieniu do referencji). Zmiana MB na DB spowodowała lekkie zmodyfikowanie relacji pomiędzy cząsteczkami, choć generalny obraz jest jednostajny. Najniższe wartości ponownie uzyskano dla SP1. Kolejny jest SP2, który ma podobne wartości jak MC1-TTT, następnie MC1-TTC, MC2-TTC i MC2-TTT. Wyniki są niższe niż dla MB, osiągając nie więcej niż 70 razy lepsze rezultaty niż mocznik. Wyniki γ dla 1064 nm są bardzo zróżnicowane. Wyróżniają się jedynie izomery MC2: w przypadku swobodnej cząsteczki najwyższy sygnał powinna generować MC2-TTT, natomiast w polimerach MC2-TTC. Wyniki oscylują od -1 100 000 do 1 200 000 razy lepszych rezultatów niż dla referencji, najmniejsze wartości uzyskano dla PS, największe zaś dla cząsteczki swobodnej oraz PMMA. Dla DB dominują wyniki dla MC2-TTC. Wartości są mniejsze niż dla MB od ok. dwóch do czterech razy. Również γ dla 532 nm MC2-TTC wyróżnia się na tle innych cząsteczek: daje największą odpowiedź NLO dla wszystkich przypadków. Uzyskane wartości są niemal cztery miliony razy większe niż dla mocznika. Rozbudowa bazy funkcyjnej daje podobny efekt jak dla 1064 nm, choć uzyskiwane wartości są mniejsze niż dla MB. Dla γ przy długości fali wzbudzającej 266 nm sytuacja przedstawia się zupełnie inaczej. Najwyższą odpowiedź NLO generuje MC1-TTC, a zwłaszcza dla PMMA – kilkadziesiąt tysięcy większe wartości niż dla referencji. Wyniki obliczeń B3LYP/DB dają mniej klarowny obraz relacji między strukturą a wielkością efektu NLO. Wśród najlepszych cząsteczek najczęściej pojawia się MC2-TTT, jednak nie jest to jednoznaczny wynik, gdyż np. dla cząsteczki w próżni (dla której uzyskano najwyższe wartości γ) wyższe wartości otrzymano dla drugiego izomeru MC2. Również relacje pomiędzy cząsteczkami zmieniają się silnie w zależności od otoczenia, więc trudno wskazać jednoznaczne trendy.

Tabela 5.2: Wyniki obliczeń właściwości nieliniowo optycznych dla badanych cząsteczek dla próżni wyliczonych metodą B3LYP. Wyniki wyrażone są jako $\alpha(10^{-24})$ esu, $\beta(10^{-30})$ esu, $\gamma(10^{-36})$ esu.

		MB			DB		
		α	β	γ	α	β	γ
SP1	stat.	34.26	21.50	45.03	39.55	23.76	76.45
	266 nm	16.92	2503.09	-112327.47	28.83	861.24	91997.38
	532 nm	37.78	207.54	683.54	43.99	176.20	283.64
	1064 nm	34.96	47.57	165.80	40.41	60.63	283.87
MC1-TTT	stat.	44.84	37.00	63.58	50.64	36.07	95.91
	266 nm	13.54	197.80	-16647.90	22.10	134.11	91360.73
	532 nm	120.38	247.26	-17876.23	176.71	1392.61	2488.23
	1064 nm	48.82	309.48	722.42	55.11	459.29	1234.84
MC1-TTC	stat.	45.39	42.32	56.85	51.17	41.59	91.23
	266 nm	14.86	151.32	-159500.03	26.74	482.60	6295.24
	532 nm	104.78	531.39	-15869.51	126.27	1383.35	4637.88
	1064 nm	49.25	163.89	458.45	55.41	140.62	689.07
SP2	stat.	36.69	22.46	43.64	42.40	27.20	82.97
	266 nm	60.00	150.89	12677.31	64.03	338.75	6155.31
	532 nm	40.64	62.55	-0.07	47.60	84.34	23.06
	1064 nm	37.45	50.94	164.54	43.36	75.69	362.21
MC2-TTT	stat.	48.47	32.09	92.44	54.59	32.54	126.88
	266 nm	28.94	76.02	41231.76	48.20	1630.29	-144286.70
	532 nm	-891.13	87100.86	-60378218.22	-71.08	8019.27	280295.38

Kontynuacja na następnej stronie

Tabela 5.2 – kontynuacja z poprzedniej strony

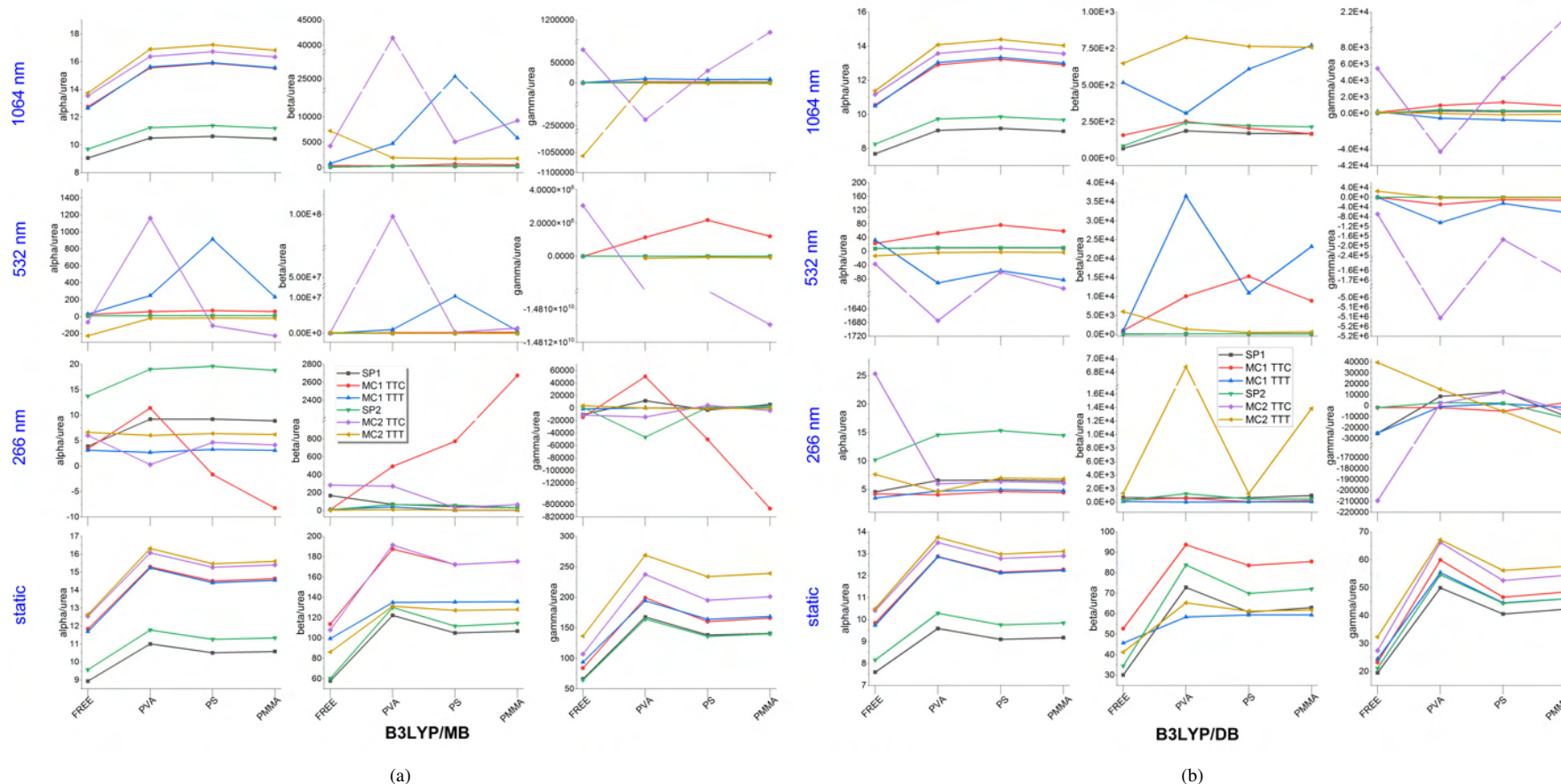
		MB			DB		
		α	β	γ	α	β	γ
MC2-TTC	1064 nm	53.08	2733.83	-816429.25	59.75	576.63	836.27
	stat.	48.14	40.16	72.65	54.16	40.27	107.70
	266 nm	26.24	4218.74	-122091.37	159.51	391082.54	763943.94
	532 nm	-256.70	55152.92	3657792.99	-199.35	275294.96	-765415.86
	1064 nm	52.28	1620.38	63727.40	58.66	1385.05	26541.40
mocznik	stat.	3.84	0.37	0.68	5.20	0.79	3.92
	266 nm	4.36	14.88	10.79	6.29	1.24	-3.97
	532 nm	3.94	0.37	1.20	5.40	1.33	10.94
	1064 nm	3.86	0.38	0.76	5.25	0.89	4.76

Na podstawie analizy właściwości NLO dla modelu PCM widać, że badane spiropirany niezależnie od izomeru powinny generować znacząco lepszy sygnał NLO niż cząsteczka referencyjna mocznika oraz że spośród testowanych izomerów to merocyjaniny osiągają zdecydowanie wyższe wartości (każdorazowo częściej najwyższe wartości uzyskiwane są przez izomer TTC) niż formy zamknięte spiropiranów. Rezultat ten nie powinien jednak być zaskoczeniem – merocyjaniny są znane ze swych właściwości NLO, co jest związane z posiadaniem w swej budowie jednostek donorowych i akceptorowych odseparowanych od siebie mostkiem metinowym (lub polimetinowym) [238]. Jak wiadomo, odpowiedź NLO drugiego rzędu (hiperpolaryzowalność pierwszego rzędu) jest powiązana z wewnątrzcząsteczkowym transferem ładunku elektronowego danej cząsteczki, który zależy od obecności silnego donora i akceptora po przeciwnych stronach cząsteczki oraz łączącego jej mostka sprzężonych wiązań π [250, 282].

Tylko w przypadku tensorów polaryzowalności dla wzbudzenia 266 nm w zdecydowanej większości obliczeń spiropiran zamknięty generuje wyższe wartości niezależnie od wielkości bazy funkcyjnej, co może być związane z tym, iż długość fali wzbudzającej mieści się w zakresie, w którym spiropiran ulega fotoizomeryzacji.

Wnioski z obliczeń wykonanych modelem SCRF

1. Na podstawie badań wstępnych (zaprezentowanych na str. 208) dla parametrów definiujących polimery wykazano, że ich wpływ jest widoczny głównie dla właściwości NLO, natomiast pozostałe właściwości nie ulegają widocznym zmianom. W badaniach nie uwzględniono parametru RSOLV.
2. Wyniki optymalizacji geometrii najbliższe geometrii związków eksperymentalnych uzyskano dla CAM-B3LYP oraz APF-D, tzn. funkcjonałów z poprawkami dalekozasięgowymi lub dyspersyjnymi; największe odchylenia otrzymano dla funkcjonału ω B97X-D zawierającymi zarówno poprawki dalekozasięgowo jak i dyspersyjne. Niezależnie od wyboru funkcjonału DFT oraz wielkości bazy funkcyjnej, wyniki różnią się nie więcej niż o 0.1 Å i 7.2° i pozostają w zgodności z danymi literaturowymi dla podobnych związków chemicznych.
3. Zbadano relacje energetyczne pomiędzy izomerami spiropiranów pod względem ich zachowania solwatochromowego – najwyższą (ponad 80%) skuteczność uzyskano metodą B3LYP/MB, najmniejszą zaś dla ω B97X-D (poniżej 60%). Pozostałe metody dawały skuteczność na poziomie 65%. Znacznie trudniej ustalić dominującą formę w otoczeniu polimeru – wyniki wskazały na stan odmienny od prezentowanego w literaturze, tzn. stabilność jednej formy (na ogół zamkniętej) niezależnie od polarności polimeru. Izomery merocyjaniny różnią się zwykle nie więcej niż o 5 kcal/mol, natomiast przejście SP-MC wymaga dostarczenia ok. trzykrotnie większej energii.
4. Symulacja widm IR i Ramana uwzględniająca przeliczanie czynników skalujących metodą WLS dla czynników dostępnych w repozytorium CCBDB oraz wyliczenie czynników „roboczych” wykazały, że najlepszą zgodność z widmem empirycznym uzyskano dla metody B3LYP/DB; zastosowanie innych metod doprowadziło do powstania różnic w stosunku do stanu faktycznego. Zadeklarowanie obecności polimeru spowodowało nieznaczne przesunięcia w stronę niższych liczb falowych.
5. Symulacja widm UV-Vis dla rozpuszczalników różniących się polarnościami pokazała, że wszystkie testowane metody prawidłowo odtworzyły obszary absorpcji dla obu fotoizomerów; najlepiej sprawdziły się funkcjonały B3LYP oraz APF-D. Wyniki symulacji dla polimerów wskazały rezultaty odmiennie od wyników analizy energetycznej solwatochromizmu: dla polimerów polarnych (PVA i PMMA) powinna dominować obecność formy zamkniętej, a dla niepolarnego (PS) merocyjaniny.
6. Obliczenia potwierdziły aktywność NLO badanych cząsteczek. Wyniki (zgodnie z oczekiwaniami) silnie zależą od wybrania metody obliczeń; w zestawieniu z cząsteczką mocznika wyniki są co najmniej siedmiokrotnie lepsze (zwykle DB powoduje uzyskanie niższych wartości); zgodnie z przewidywaniami merocyjanina – zwłaszcza jej izomery TTT – zapewnia większe wartości efektu nieliniowego niż forma zamkniętego pierścienia spiropiranu. Na ogół spiropiran zawierający grupę metoksyłową (SP2) wykazuje wyższe wartości generowanych efektów NLO niż spiropiran SP1.



Rysunek 5.21: Wyniki obliczeń właściwości NLO metodą B3LYP dla: (a) MB; (b) DB przedstawione jako krotność wartości uzyskanych tymi samymi metodami dla cząsteczki mocznika o symetrii C_2 dla przypadku statycznego oraz trzech długości fali wzbudzającej: 266 nm, 532 nm oraz 1064 nm. W pierwszym wierszu przypadek dynamiczny 1064 nm; w drugim wierszu 532 nm; w trzecim wierszu 266 nm; w czwartym wierszu przypadek statyczny. Linie łączące poszczególne punkty mają ułatwić śledzenie wyników; nie mają sensu fizycznego.



6. Model ONIOM

Codziennie trzeba starać się wykraczać
poza swoje możliwości

Masutatsu Oyama

W tym rozdziale przedstawione zostaną wyniki obliczeń bardziej złożonym modelem rozpuszczalnikowym niż SCRF, tzn. modelem ONIOM. Ze względu na długi czas obliczeń wynikający z definiowania fizycznej obecności cząsteczek polimerów, a także mnogość zaplanowanych zadań obliczeniowych, wykorzystano wnioski z obliczeń PCM i zrealizowano dalsze prace badawcze dla obliczeń tylko dla jednej metody, która najlepiej odtwarzała właściwości cząsteczek w modelu SCRF, tzn. dla metody B3LYP w obu testowanych bazach funkcyjnych.

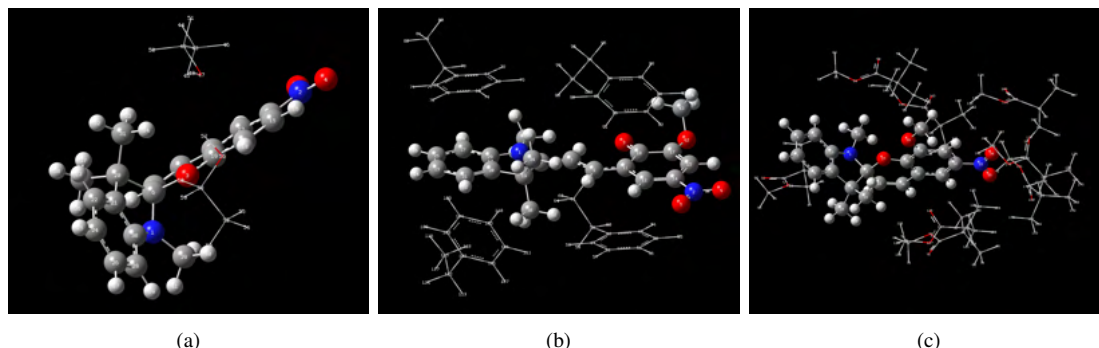
UWAGA: Analiza właściwości (poza optymalizacją geometrii i relacjami energetycznymi, a także częścią wyników NLO) będzie przeprowadzona tylko dla kilku przykładów. Ze względu na dużą liczbę wykonanych obliczeń niemożliwym byłoby zwięzłe przedstawienie wszystkich wyników w sposób jasny i jednocześnie czytelny.

6.1 Optymalizacja geometrii

Optymalizację geometrii wykonano dla obu spiropiranów – dla każdego z nich rozważano trzy przypadki: cząsteczkę zamkniętego spiropiranu oraz dwa izomery merocyjaniny (TTT i TTC); dla izomeru TTT cząsteczki SP1 obliczenia wykonano dla symetrii C_s , pozostałym cząsteczkom nadano symetrię C_1 , co było podyktowane rezultatami uzyskanymi w modelu SCRF.

Dla każdej z przedstawionych powyżej struktur spiropiranów ustalonych jako warstwa HIGH rozważano różne liczby cząsteczek polimerów (tożsamy z polimerami wykorzystanymi podczas obliczeń SCRF oraz w badaniach eksperymentalnych) umieszczonych jako warstwa LOW. Pod uwagę wzięto jedynie mery polimerów (ze względu na czas trwania obliczeń oraz problemy z uźbieżnieniem geometrii dla większych struktur), nie wykonano symulacji dla dłuższych fragmentów łańcuchów polimerowych (dlatego też nie można było rozważać różnych taktyczności polimerów). Badaniom poddano obecność 2, 4 oraz 8 cząsteczek merów danego polimeru rozmieszczonych losowo wokół cząsteczki spiropiranu (jak przedstawiono poglądowo na rys. 6.1).

W ten sposób podjęto próbę modelowania struktur możliwie zbliżonych do materiałów empirycznych, czyli mających stosunek molowy 1:2, 1:4 oraz 1:8 dla SP:polimer (pomijając uwzględnianie stopnia hydrolizy, wielkości pojedynczego łańcucha polimerowego skorelowanego ze średnią masą cząsteczkową polimeru oraz możliwość tworzenia wiązań pomiędzy oboma rodzajami cząsteczek).



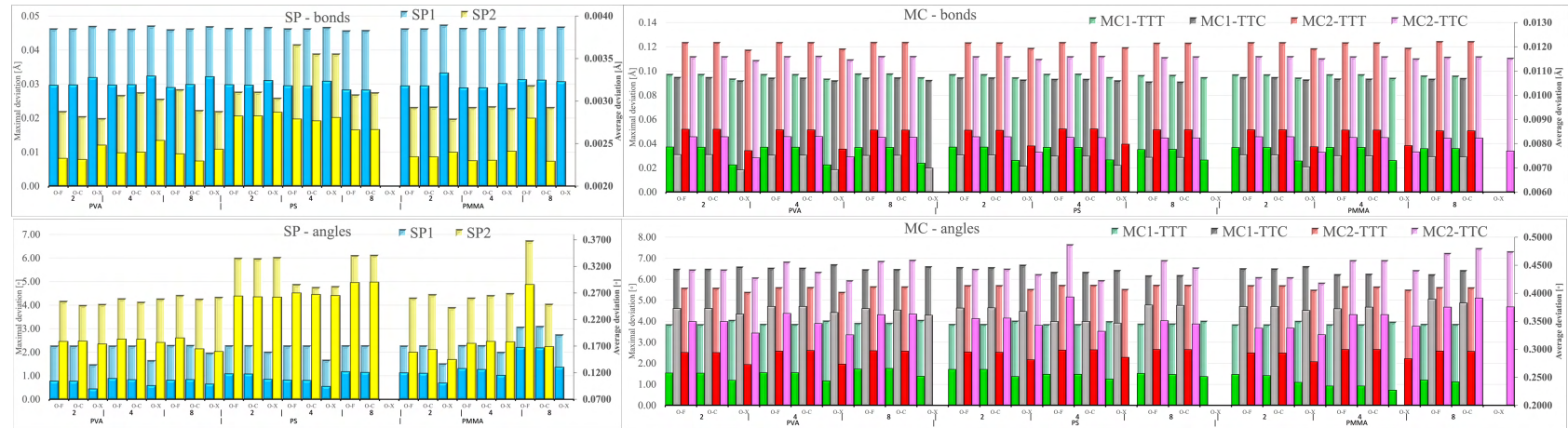
Rysunek 6.1: Przykłady struktur spiroiran-polimer zoptymalizowanych w modelu ONIOM dla 2, 4 i 8 merów polimeru: (a) – PVA; (b) – PS; (c) – PMMA.

Każdorazowo obliczenia ONIOM wykonano dla trzech wariantów obliczeń dla dwóch warstw: 1) ONIOM-FREE (oznaczanego dalej skrótowo jako O-F), czyli obliczeń dla obu warstw liczonych jako „cząsteczki swobodne” (tzn. bez komendy SCRF), 2) ONIOM-PCM-C (oznaczanego jako O-C), w którym zadeklarowano obecność rozpuszczalnika opisywanego przez PCM i wybrano model ONIOM-C, a także 3) ONIOM-PCM-X (dalej wskazywanego jako O-X), który różnił się od O-C tylko modyfikacją modelu rozpuszczalnikowego z ONIOM-C na ONIOM-X. Jako parametry definiujące rozpuszczalnik (polimer) wybrano dane tożsame z danymi wykorzystanymi w obliczeniach dla modelu SCRF.

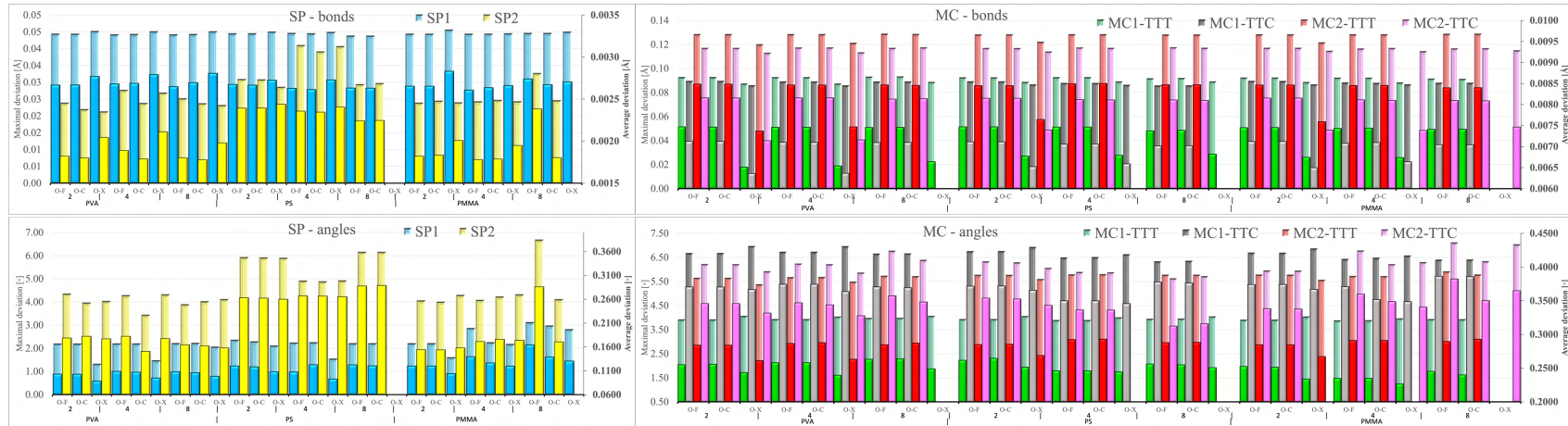
Wyniki zgromadzono na rys. 6.2. Ich analiza przebiega podobnie jak dla modelu SCRF i dotyczy największej zgodności z danymi empirycznymi dla monokryształów. Niestety nie udało się uzbieźnić geometrii¹ dla 26% obliczeń metodą ONIOM-X, co stanowiło niecałe 9% wszystkich obliczeń optymalizacji geometrii dla modelu ONIOM. Trudności z optymalizacją były związane z zadeklarowaniem odpowiedniej geometrii startowej.

Jeśli chodzi o wpływ **rodzaju polimeru** na wyniki optymalizacji geometrii, zazwyczaj nie ma istotnych różnic pomiędzy MB i DB. W przypadku odchylenia długości wiązań dla SP1 rezultaty są porównywalne dla wszystkich polimerów, a dla SP2 najgorszą zgodność z eksperymentem uzyskano dla PS (różnica wynosi 0.01 Å w stosunku do pozostałych polimerów). Długości wiązań dla obu izomerów MC2 oraz MC1 TTT w badanych polimerach także nie wykazują różnicowania skutkującego pogorszeniem zgodności geometrii z eksperymentem; jedynie dla MC1 TTC pojawia się rozróżnienie w zależności od zastosowanej bazy funkcyjnej: dla MB wszystkie polimery dają podobne rezultaty, natomiast dla DB najlepszą zgodność z eksperymentem uzyskano dla PVA. Analiza odchylenia kątów walencyjnych wskazała, że dla obu spiroiranów zamkniętych najlepiej sprawdził się PVA, a najgorszym wyborem jest PMMA/PS dla SP1/SP2. Dla MC1 TTT dla obu baz najlepszym rozwiązaniem jest zastosowanie PMMA, a dla MC1 TTC PS, natomiast dla MC2 TTT przy użyciu MB wszystkie polimery dają podobne rezultaty, zaś użycie większej bazy funkcyjnej powoduje, że dla tej cząsteczki optymalizacja geometrii w PS daje najgorszą zgodność z eksperymentem. Dla MC2 TTC mniejsza baza funkcyjna powoduje uzyskanie najlepszej zgodności z danymi empirycznymi, gdy zastosowano matrycę z PVA, a przy użyciu DB, gdy wykorzystano PS.

¹Więcej informacji na temat nieudanych optymalizacji geometrii na str. 208.



(a)



(b)

Rysunek 6.2: Wyniki optymalizacji geometrii metodą B3LYP; średnie (z przodu) i maksymalne (z tyłu) odchylenia wartości teoretycznych w odniesieniu do danych eksperymentalnych dla: (a) – MB; (b) – DB.

Rozważając wyłącznie **liczbę merów** danego polimeru, na ogół nie widać istotnych zmian w zależności od zastosowanej bazy funkcyjnej w przypadku odchylen długości wiązań merocyjanin (jedynie dla DB dla MC1 TTT w PVA nastąpiło pogorszenie wyników dla 8 merów). Odchylenia długości wiązań i wartości kątów dla SP1 także potwierdzają te obserwacje (jedynie dla obu baz funkcyjnych dla odchylen długości wiązań dla 4 merów PMMA nastąpiło polepszenie wyników, a dla odchylen wartości kątów walencyjnych dla DB znaleziono istotne różnice: najlepiej sprawdziły się 2 mery PVA i PMMA, a 4 mery PS). Nieco większą różnorodność tendencji wykazała analiza odchylen kątów walencyjnych dla merocyjanin. Dla MC1 TTC najlepsze wyniki uzyskano dla 4 merów PS niezależnie od bazy funkcyjnej, z tym, iż dla DB dodatkowo okazało się, że dla PMMA również najlepszym rozwiązaniem było wykonanie obliczeń dla 4 merów. W przypadku MC1 TTT dla MB najgorsze rezultaty wartości kątów uzyskano dla 8 merów PVA, a dla PMMA najlepiej sprawdziły się 4 mery, natomiast w przypadku obliczeń za pomocą DB, aby uzyskać możliwie dużą zgodność z danymi empirycznymi, najlepiej wybrać 4 mery dla PS i PMMA. Dla MC2 TTC wyniki odchylen kątów także nie są jednostajne: obliczenia MB dla PS spowodowały, że największe odchylenia uzyskano w wyniku wykonania obliczeń dla 4 merów, a dla PMMA 8 merów. Zwiększenie bazy funkcyjnej poprawiło skuteczność odtwarzania geometrii dla 8 merów w przypadku PS, a 2 merów dla PMMA, natomiast pogorszyło dla 8 merów PVA. Analiza odchylen kątów dla MC2 TTT oraz SP2 pokazała, że nie można wskazać tendencji w wynikach, biorąc pod uwagę liczbę merów polimeru (dla przykładu w przypadku SP2 odchylenia długości wiązań dla 2 merów PVA są najmniejsze/największe dla MB/DB).

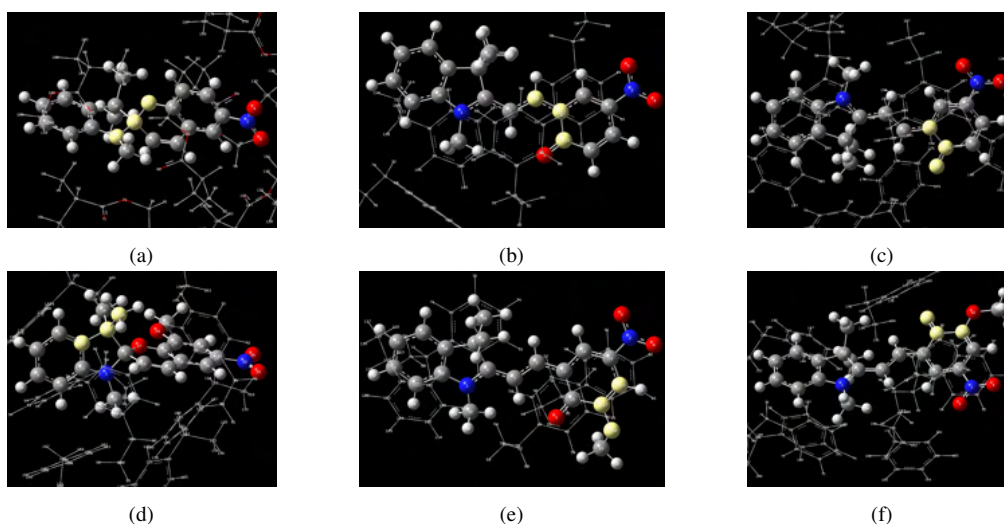
Biorąc pod uwagę **metodę obliczeń rozpuszczalnikowych**, trendy dla odchylen kątów walencyjnych dla większości cząsteczek są jednakowe, tzn. wskazują największą skuteczność metody O-X (obie bazy dla SP1, MC1 i MC2, poza 8 merami dla PMMA dla MC2 TTC liczonych DB). Także ta metoda daje najmniejsze wartości odchylen kątów dla SP2 w PVA liczonych MB. Również dla części cząsteczek w przypadku odchylen długości wiązań O-X niezależnie od bazy funkcyjnej okazał się być najlepszym rozwiązaniem, jeśli chodzi o zgodność z danymi empirycznymi: dla wszystkich cząsteczek MC1 i MC2, a także 8 merów PMMA dla SP1 oraz 8 merów PS dla SP2 liczonych MB. Dla pozostałych cząsteczek nie znaleziono wyraźnych tendencji jeśli chodzi o odchylenia kątów w cząsteczce SP2 liczonych obiema bazami funkcyjnymi dla PS i PMMA (oraz DB dla PVA). Natomiast dla kilku przypadków O-X okazał się być najgorszym wyborem, tzn. dla odchylen długości wiązań dla SP1 (obliczenia DB dla 8 merów PMMA spowodowały, że gorszy był O-F) oraz SP2 (poza 8 merami PS liczonych MB i 8 merami PMMA przy wykorzystaniu DB).

Podsumowując optymalizację geometrii, należy wskazać, że zwiększanie liczby merów polimeru nie wpływa znacząco na uzyskiwane rezultaty parametrów geometrycznych badanych cząsteczek, a stosowanie bardziej złożonych metod obliczeń rozpuszczalnikowych nieznacznie poprawia zgodność z danymi empirycznymi. Wyniki optymalizacji geometrii powstałe przy użyciu obu baz funkcyjnych są na porównywalnym poziomie, minimalnie lepszą zgodność z geometrią eksperymentalną uzyskiwano na ogół, wykorzystując większą bazę funkcyjną (poza średnimi odchyleniami kątów walencyjnych SP1, gdzie pojawiła się różnica ok. 0.05° na korzyść MB): dla długości wiązań maksymalne różnice wynosiły mniej niż 0.003 \AA dla SP1 i 0.004 \AA dla SP2, a dla merocyjanin jeszcze mniej – różnicę ok. 0.0005 \AA odnotowano dla MC1 TTC; w przypadku odchylen kątów walencyjnych nie ma widocznych różnic pomiędzy obiema bazami funkcyjnymi.

Uzyskane wyniki są nieco zaskakujące. Należałoby oczekiwać, iż rozbudowa bazy funkcyjnej oraz zwiększanie liczby merów polimerów w otoczeniu danej cząsteczki spiropiranu wpłyną na geometrię badanej struktury w sposób bardziej istotny. Generalnie spośród obu spiropiranów zamkniętych w przypadku odchylen długości wiązań mniejsze różnice w stosunku do wartości empirycznych uzyskano dla SP2, a dla odchylen kątów walencyjnych tendencja była odwrotna. Z kolei z merocyjanin w przypadku odchylen długości wiązań lepszą zgodność dostarczył izomer TTC, a dla odchylen kątów lepiej odtworzony został izomer TTT. Uzyskane rezultaty optymalizacji

geometrii wskazują na maksymalne odchylenia dla wiązań nie przekraczające 0.06 Å dla form zamkniętych SP (niższe dla SP2) i 0.14 Å dla merocyjanin (niższe dla MC1), a dla kątów walencyjnych widać większe rozróżnienie pomiędzy cząsteczkami. W przypadku form zamkniętych SP1 uzyskał dwukrotnie lepszą zgodność z danymi empirycznymi (3.2° dla SP1 i 6.7° dla SP2), a spośród merocyjanin każdorazowo izomer TTC bardziej odbiegał od oczekiwań niż izomer TTT – dla SP1 izomer TTT dał 4.1°, a TTC prawie 7°, natomiast dla SP2 izomer TTC to 7.1°, a TTT 5.8°. Różnice te są na tyle istotne, że sprawdzono, z którymi częściami cząsteczek są powiązane największe wartości kątów.

Warto zwrócić uwagę, że wartości te na ogół niezależnie od wybranej bazy funkcyjnej dotyczą tych samych kątów w badanej cząsteczce.



Rysunek 6.3: Kąt walencyjny (zaznaczony na żółto) odpowiadający za największą uzyskaną wartość odchylenia maksymalnego dla: (a) – SP1; (b) – MC1 TTC; (c) – MC1 TTT; (d) – SP2; (e) – MC2 TTC; (f) – MC2 TTT.

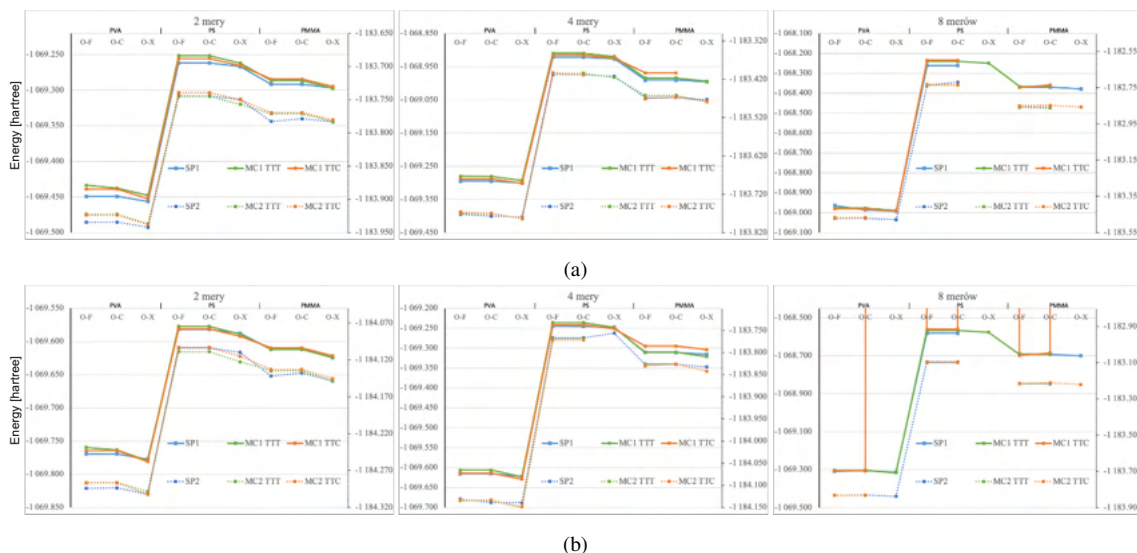
W przypadku SP1 największy problem z odtworzeniem kątów walencyjnych (kierując się wskazaniem z rys. 6.3) pojawił się dla kąta związanego z atomem spiro (pozostałe kąty odbiegały nie więcej niż o 1.2°), z kolei dla SP2 z położeniem jednej z grup metoksyowych przyłączonych do pirolu (pozostałe kąty maksymalnie odbiegały o 2°). Oba izomery MC1 również mają problem z odtwarzaniem geometrii struktury powstałej z otwarcia pierścienia piranu (więcej znaczących odchyżeń odnotowano dla izomeru TTC dla obu cząsteczek MC, co jest zgodne z oczekiwaniami), natomiast izomery MC2 z obecnością podstawników (grupy metoksyowej dla TTC, a dla TTT atomu tlenu) w nitrobenzenie.

6.2 Analiza energii

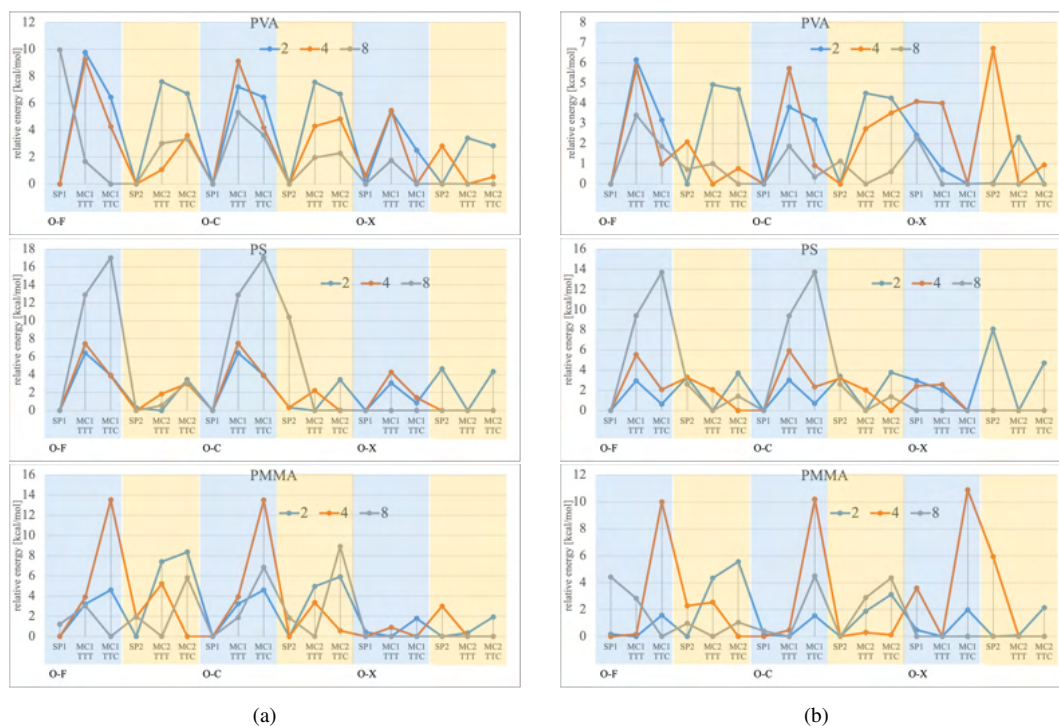
Analizując energie poszczególnych układów globalnie (rys. S-32), można zauważyć, że użycie DB powoduje obniżenie energii układu (o ok. 0.4 hartree dla SP1 i od 0.2 do 0.6 hartree dla SP2), choć relacje energetyczne pomiędzy poszczególnymi cząsteczkami, polimerami i liczbami merów pozostają stałe: każdorazowo (zgodnie z oczekiwaniami) wzrost liczby merów powoduje podwyższenie energii. Rodzaj meru polimeru wpływa istotnie na zmiany energetyczne – PS jako największa cząsteczka powoduje podwyższenie energii układu o ok. 0.2 hartree (ponad 100 kcal/mol) w stosunku do najmniejszego meru, PVA (co dobrze widać na rys. 6.4).

Dla danej liczby merów prześledzono relacje energetyczne pomiędzy badanymi cząsteczkami i polimerami – rys. 6.4. Niezależnie od bazy funkcyjnej i liczby merów jakościowe relacje pomiędzy polimerami są identyczne: najniższą energię układu zapewnia PVA, a najwyższą PS. Zwykle (poza 4 merami PS dla obliczeń DB) O-X delikatnie obniża energię układu w stosunku do pozostałych

metod obliczeń. Na podstawie tego rysunku trudno zanalizować relacje energetyczne pomiędzy izomerami danego spiropiranu. Dopiero analiza każdego przypadku z osobna (tzn. biorąc pod uwagę każdorazowo tylko trzy możliwości: O-F, O-C i O-X dla danej liczby merów polimeru) – rys. 6.5 – pozwala dostrzec bardziej wyraźnie różnice pomiędzy formami danego spiropiranu.



Rysunek 6.4: Relacje energetyczne pomiędzy badanymi cząsteczkami w odniesieniu do najbardziej stabilnej formy dla danej liczby merów polimeru i metody obliczeń (O-F, O-C lub O-X) dla: (a) – MB; (b) – DB.



Rysunek 6.5: Relacje energetyczne pomiędzy badanymi cząsteczkami w odniesieniu do najbardziej stabilnej formy dla danej serii (zaznaczonej kolorowym wypełnieniem) w zależności od rodzaju polimeru i metody obliczeń (O-F, O-C lub O-X) dla: (a) – MB; (b) – DB.

Na ogół najniższą energię ma SP, niezależnie od wybranej bazy funkcyjnej, a najwyższą izomer TTT. Oczywiście istnieją drobne różnice pomiędzy poszczególnymi przypadkami obliczeniowymi. Odchylenia od tego trendu pojawiają się dla obu baz funkcyjnych dla wszystkich badanych polimerów. Obliczenia MB wykazały, że odrębne zachowanie przejawiają głównie obliczenia O-F

dla 8 merów polimerów (poza SP2 w PS). Z kolei zwiększenie bazy funkcyjnej spowodowało, że inaczej niż zwykle zachowują się wszystkie przypadki SP2 dla PS i PVA (poza O-F dla 2 merów PVA i O-C dla 4 merów tego polimeru) oraz wszystkie przypadki SP1 w PMMA (poza O-F i O-C dla 4 merów), a także O-F dla SP2 otoczonego przez 4 i 8 merów PMMA. Najbardziej jednorodne wyniki uzyskano dla DB dla SP1 liczonego w PVA oraz dla MB dla SP1 w PS. Dla SP2 wyniki są bardziej zróżnicowane i trudno jest wskazać jednolity kierunek zmian.

SP1		SP-MC-TTC	SP-MC-TTT			SP-MC-TTC	SP-MC-TTT			SP-MC-TTC	SP-MC-TTT			
PVA	2	O-F	-	-	PS	2	O-F	-	-	PMMA	2	O-F	-	-
		O-C	-	-			O-C	-	-			O-C	-	-
		O-X	-	-			O-X	-	-			O-X	-	+
	4	O-F	-	-		4	O-F	-	-		4	O-F	-	-
		O-C	-	-			O-C	-	-			O-C	-	-
		O-X	+	-			O-X	-	-			O-X	-	-
8	O-F	+	+	8	O-F	-	-	8	O-F	+	-			
	O-C	-	-		O-C	-	-		O-C	-	-			
	O-X	-	-		O-X	-	-		O-X	-	-			

(a)

SP2		SP-MC-TTC	SP-MC-TTT			SP-MC-TTC	SP-MC-TTT			SP-MC-TTC	SP-MC-TTT			
PVA	2	O-F	-	-	PS	2	O-F	-	+	PMMA	2	O-F	-	-
		O-C	-	-			O-C	-	+			O-C	-	-
		O-X	-	-			O-X	+	+			O-X	-	-
	4	O-F	-	-		4	O-F	-	-		4	O-F	+	-
		O-C	-	-			O-C	+	-			O-C	-	-
		O-X	+	+			O-X	-	+			O-X	+	+
8	O-F	-	-	8	O-F	-	-	8	O-F	-	+			
	O-C	-	-		O-C	+	+		O-C	-	+			
	O-X	-	-		O-X	-	+		O-X	-	+			

(b)

Rysunek 6.6: Wzajemne relacje energetyczne obu form danego spiropiranu (z rozróżnieniem izomerów TTT oraz TTC) w zależności od polimeru, liczby merów oraz przypadku obliczeń dla: (a) – MB; (b) – DB. Ciemne pola odpowiadają przypadkom, w których nie da się określić formy dominującej ze względu na brak uzbieźnionej struktury.

Należy jednak mieć na uwadze, że różnice energii w obrębie danej trójelementowej serii wahają się w zależności od polimeru i metody obliczeń, przeciętnie od ok. 4 do 6 kcal/mol. Najmniejsze różnice odnotowano w przypadku obliczeń DB dla 8 merów PVA – poniżej 4 kcal/mol (dla porównania liczone MB sięgają 10 kcal/mol). Największa różnica energetyczna pojawia się dla otoczenia 8 merów PS liczonych MB – i wynosi ok. 18 kcal/mol. W przypadku obliczeń wykonywanych jako O-X różnice energetyczne pomiędzy izomerami danego spiropiranu są zazwyczaj najmniejsze (wyjątek stanowią obliczenia dla 4 merów). W przypadku obliczeń O-X MB dla SP1 w PMMA izomery wykazują niewielkie różnice energetyczne (poniżej 2 kcal/mol), co wskazuje, że mogłyby w rzeczywistym układzie występować jako mieszanina wszystkich form. Natomiast obliczenia dla 4 merów niezależnie od wybranego polimeru są najtrudniejsze do usystematyzowania. W niepolarnym polimerze (PS) izomery MC1 znacząco różnią się energią od formy zamkniętej, gdy

otoczone są 8 merami polimeru, z kolei MC1 TTC w otoczeniu 4 merów PMMA wyróżnia się energetycznie na tle pozostałych form SP1. Dla PVA nie widać istotnego wpływu liczby merów na różnice energetyczne izomerów danego spiropiranu.

Na rys. 6.6 przedstawiono wyniki analizy dominującej formy spiropiranu dla obu testowanych baz funkcyjnych. Obliczenia wykazały, że rezultaty silnie zależą od wyboru bazy funkcyjnej i polimeru.

Dla polarnego PVA większość przypadków obliczeniowych wskazała na formę zamkniętą jako energetycznie preferowaną. W przypadku MB jedyne odstępstwo stanowiły obliczenia dla SP1 dla O-F dla 8 merów polimeru oraz 4 merów dla O-X, natomiast dla SP2 4 merów liczonych jako O-X. Z kolei dla DB dominację MC wskazały: wszystkie liczby merów polimerów dla SP1 dla O-X, a dla SP2 dodatkowo (za wyjątkiem izomeru TTT dla 2 merów liczonych O-X) obliczenia O-F dla 4 merów oraz wszystkie obliczenia dla 8 merów (poza izomerem TTT dla O-F).

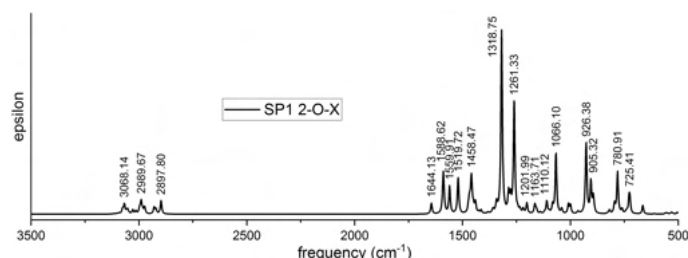
Dla niepolarnego polimeru – PS – w przypadku SP1 dominującą formą jest spiropiran zamknięty (jedynie dla DB dla 2 merów, a dla izomeru TTC 4 merów obliczenia O-X określiły większą stabilność MC), natomiast spośród cząsteczek SP2 większość obliczeń (szczególnie dla DB) ustaliła przewagę energetyczną MC, a zwłaszcza jej izomeru TTT.

Dla PMMA obliczenia wskazały na dominację formy zamkniętej spiropiranu. W przypadku MB dla SP1 jedynie dla 2 merów O-X MC1 TTT jest bardziej stabilna oraz dla 8 merów O-X izomer TTC jest bardziej preferowany energetycznie; dla SP2 dla 8 merów (oraz 4 merów O-X) dominujący powinien być izomer TTT, a dla 4 merów TTC (poza obliczeniami O-C). Inny obraz sytuacji powstaje po zastosowaniu DB: dla SP1 niemal w połowie przypadków wyliczono większą stabilność formy otwartej, zwłaszcza izomeru TTT, z kolei dla SP2 trwała termicznie jest forma zamkniętego pierścienia – jedynie dla 4 merów dla O-F i O-X bardziej stabilny jest izomer TTC, a dla 8 merów O-F izomer TTT.

6.3 Symulacja widm

6.3.1 Widma IR

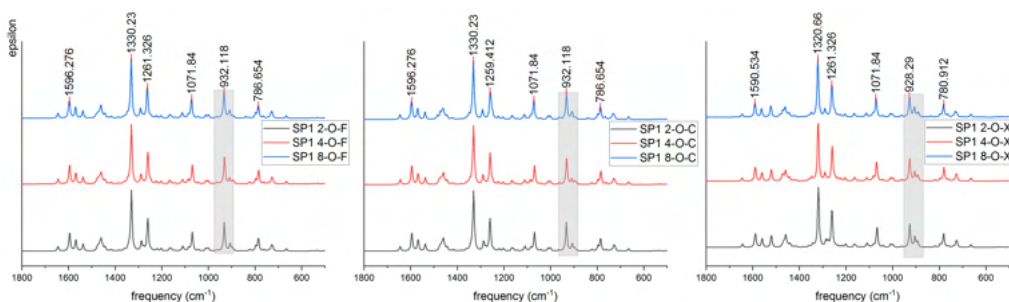
Zasymulowano widma IR dla wszystkich testowanych przypadków obliczeń dla obu baz funkcyjnych. W celu zachowania spójności z wynikami uzyskanymi modelem SCRF częstości zostały przeskalowane tymi samymi czynnikami skalującymi, tzn. czynnikiem „roboczym” dla metody B3LYP dla odpowiedniej bazy funkcyjnej, identycznie jak miało to miejsce podczas symulacji widm IR spiropiranów w polimerach liczonych modelem SCRF. Przykładowe pełne widmo przedstawiono na rys. 6.7.



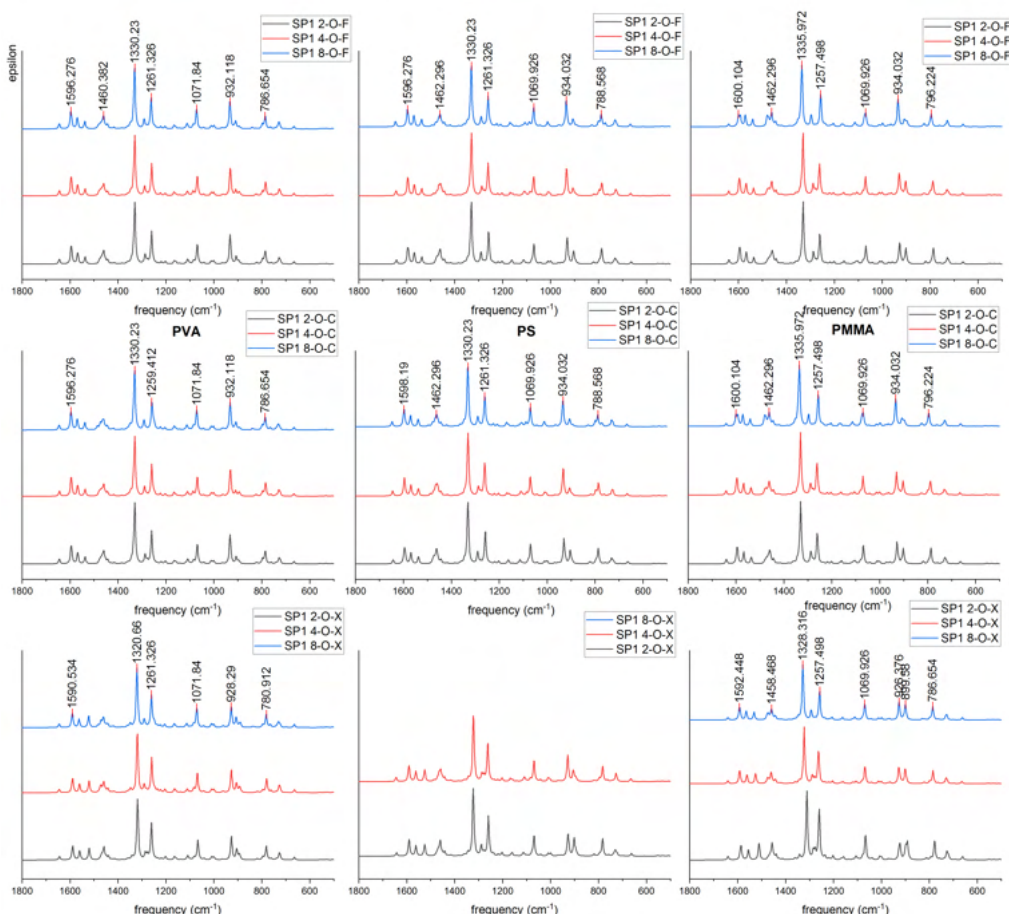
Rysunek 6.7: Przykładowe widmo IR wyliczone dla SP1 umieszczonego w otoczeniu dwóch merów PVA przy pomocy B3LYP/MB dla ONIOM-X. Czynniki skalujące dla częstości to czynniki „robocze” dla danej metody (tu B3LYP/MB).

W celu zachowania czytelności wykresów, na kolejnych rysunkach zostaną przedstawione jedynie fragmenty widm z zakresu $1800\text{--}500\text{ cm}^{-1}$, gdyż tylko w tym obszarze widma zachodzą widoczne zmiany jakościowe, tzn. zmieniają się intensywności pasm pomiędzy widmami porównywanych ze sobą cząsteczek bądź izomerów.

Pierwszym etapem analizy widm IR było zbadanie wpływu liczby merów danego polimeru na wygląd widma z uwzględnieniem typu obliczeń rozpuszczalnikowych – rys. 6.8.



Rysunek 6.8: Wpływ liczby merów na rezultaty symulacji widm IR w zależności od typu obliczeń na przykładzie cząsteczki SP1 w otoczeniu merów PVA liczonej metodą B3LYP/MB; ze względu na czytelność rysunku wybrano fragment widma $1800\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ – pozostała część widma nie ulega widocznym zmianom jakościowym (tzn. zmianom wzajemnych wysokości pików).



Rysunek 6.9: Porównanie wyników symulacji widm IR dla różnych matryc w zależności od typu obliczeń na przykładzie cząsteczki SP1 liczonej metodą B3LYP/MB; ze względu na czytelność rysunku wybrano fragment widma $1800\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ – pozostała część widma nie ulega widocznym zmianom jakościowym (tzn. zmianom wzajemnych wysokości pików). Lewa kolumna: PVA, środkowa kolumna: PS, prawa kolumna: PMMA.

Na ogół wyniki są do siebie bardzo podobne, zastosowanie 2 i 4 merów daje identyczne wyniki jakościowe, poza przypadkiem O-X, w którym drobną różnicą jest obecność dodatkowego małego pasma ok. 1300 cm^{-1} dla 2 merów i jego brak (lub scalenie z innym pasmem) dla 4 merów.

Nieco więcej drobnych różnic pojawia się, gdy porównuje się 4 mery z 8: pasma ok. 1330 cm^{-1} oraz 1071 cm^{-1} ulegają intensyfikacji, a w obliczeniach rozpuszczalnikowych O-C pojawiają się drobne pasma o znikomych intensywnościach np. ok. 1500 cm^{-1} , 1335 cm^{-1} , które są obecne w obliczeniach O-X (poza 2 merami). Biorąc pod uwagę aspekt ilościowy, obliczenia O-F i O-C dla największej liczby merów różnią się nie więcej niż o 2 cm^{-1} , natomiast obliczenia O-X dają rezultaty różniące się maksymalnie o 10 cm^{-1} (najwyższe pasmo).

W stosunku do widma IR proszku SP1 rezultaty mu bliższe (biorąc pod uwagę położenie najwyższego pików) uzyskano dla obliczeń mniej wymagających czasowo, co jest zgodne z ideą tworzenia zastosowanych modeli, tzn. słabsze wpływy obecności rozpuszczalnika. Niestety ze względu na odmienny wygląd widm IR folii eksperymentalnych niemożliwe jest ustalenie, która opcja obliczeń daje wyniki najbardziej zbliżone widmom empirycznym rzeczywistych próbek.

W kolejnym kroku zestawiono widma IR cząsteczki SP1 dla różnych matryc polimerowych dla jednej bazy funkcyjnej (MB) – rys. 6.9. Pod względem jakościowym widma są do siebie bardzo zbliżone wizualnie – jedyną różnicą są pików ok. 900 cm^{-1} , które ulegają modyfikacjom w zależności od polimeru i przypadku obliczeniowego. Biorąc pod uwagę zwiększanie dokładności obliczeń rozpuszczalnikowych, rezultaty są zgodne z wcześniejszą analizą (O-F porównywalne z O-C, O-X różniące się od nich nie więcej niż o 10 cm^{-1}) niezależnie od wyboru polimeru. Z kolei porównując wyniki w obrębie danego przypadku rozpuszczalnikowego dla różnych polimerów, można zauważyć, że różnice dla O-F dla PVA i PS wynoszą nie więcej niż 2 cm^{-1} , a dla PS i PMMA 8 cm^{-1} . Dla O-C różnice pomiędzy wszystkimi polimerami to maksymalnie 2 cm^{-1} , a dla O-X pomiędzy PVA i PMMA 8 cm^{-1} .

Zbadano również wpływ bazy funkcyjnej na wygląd widm IR na przykładzie cząsteczki SP1 w otoczeniu merów PVA – rys. S-41. Widać tu znacznie większe różnice w położeniach pików, maksymalnie 23 cm^{-1} dla O-F, dla O-C 20 cm^{-1} , a dla O-X 18 cm^{-1} . Widma ulegają też zmianom jakościowym: ujawniają się dodatkowe pasma ok. $1530\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ niezależnie od liczby merów danego polimeru (zmiany dotyczą jedynie intensywności). Największe zmiany są widoczne dla najbardziej złożonego modelu rozpuszczalnikowego – pasmo ok. 1265 cm^{-1} liczone DB ulega intensyfikacji i przesunięciu w stronę dalszych częstotliwości (dla 2 i 4 merów osiąga większą intensywność od najwyższego pików).

Wykonano także porównanie widm IR dla izomerów TTT (rys. S-43(a)) i TTC (rys. S-43(b)) merocyjanin oraz form zamkniętych obu spiropiranów (rys. S-42(a)). Widma są łatwo rozróżnialne między sobą, a rezultaty rozbudowy modeli rozpuszczalnikowych są zgodne z uzyskanymi dotychczas. Jedynym wyjątkiem jest widmo MC2 TTC liczone jako O-X (podobnie jest dla MC2 TTT dla 4 merów liczonego tą metodą rozpuszczalnikową) – odbiega istotnie od widm uzyskanych pozostałymi metodami, gdyż zamiast dwóch pasm o różnych intensywnościach pojawiają się trzy zespolone pasma o zbliżonych intensywnościach.

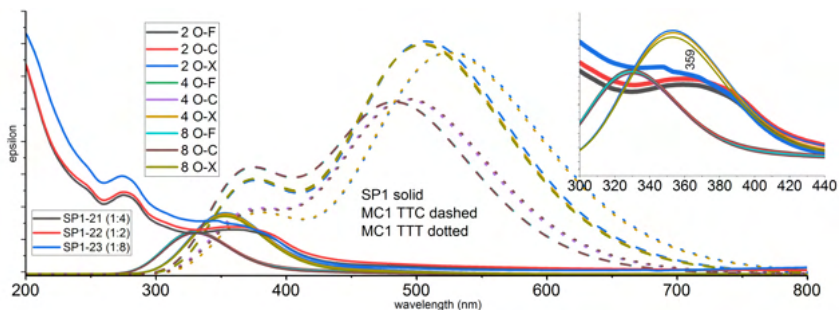
Dodatkowo zestawiono widma IR obu izomerów MC1 (rys. S-42(b)), ich analiza wskazuje, że istotnie różnią się jedynie w zakresie $1320\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ oraz maksymalnym pasmem – dla TTC maksimum leży ok. 1320 cm^{-1} , natomiast dla TTT ok. 1550 cm^{-1} (za wyjątkiem obliczeń O-X, gdzie maksimum znajduje się ok. 1240 cm^{-1}).

6.3.2 Widma UV-Vis

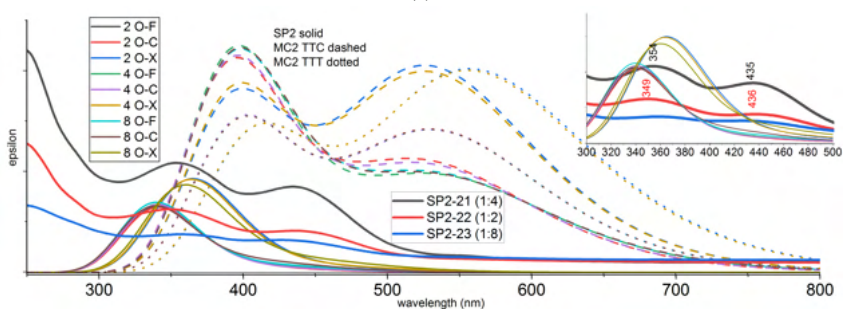
Zwizualizowano widma UV-Vis dla obliczeń wykonanych metodą B3LYP/MB. Zestawienie wszystkich widm wyliczonych obiema bazami funkcyjnymi wraz z naniesionymi na wykresy widmami empirycznymi folii znajduje się na rys. 6.10, 6.11 oraz 6.12.

Wyniki dla SP1 w otoczeniu PVA (rys. 6.10(a)) wskazują, że absorpcja powinna nastąpić na granicy UV i Vis. Spośród zasymulowanych widm UV-Vis jedynie forma zamknięta posiada maksimum w tym zakresie. Jako inset w prawym górnym rogu przedstawiono powiększenie fragmentu widma, na którym widać maksimum absorpcji empirycznej oraz widma zasymulowane

dla formy zamkniętej SP1. Zdecydowanie bliżej danych eksperymentalnych znajdują się widma wyliczone modelem O-X. Warto tu zwrócić uwagę, że dla obliczeń intensywność absorpcji rośnie w porządku $8 < 4 < 2$, co jest zgodne z oczekiwaniami jakościowymi (prawo Lamberta-Beera), iż wraz ze wzrostem stężenia spiropiranu (a zatem spadkiem stężenia polimeru) rośnie absorbancja.

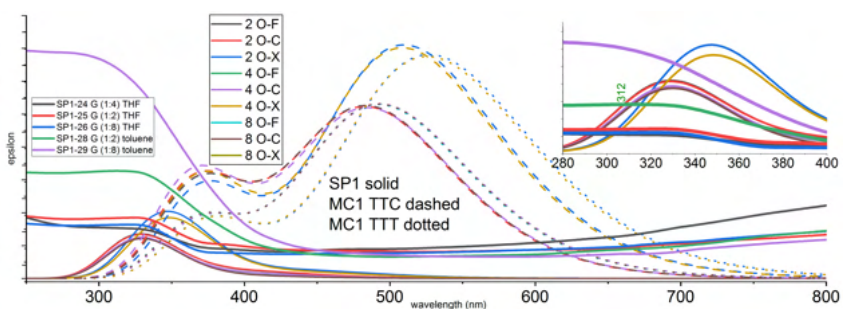


(a)

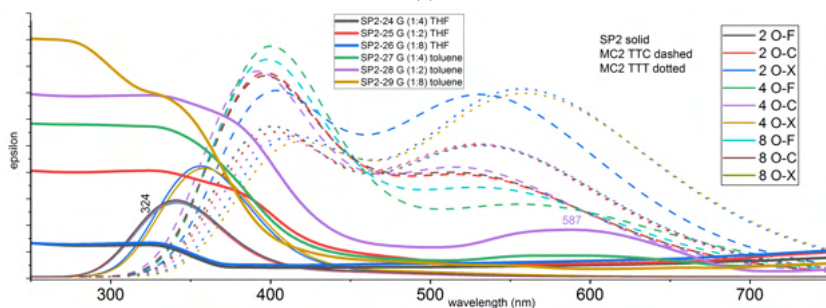


(b)

Rysunek 6.10: Widma UV-Vis zasymulowane dla PVA w zestawieniu z widmami empirycznymi dla tożsamyh folii. Jako inset powiększenie fragmentu widma, w którym zachodzi absorpcja. Symulacje dla: (a) – SP1; (b) – SP2.



(a)

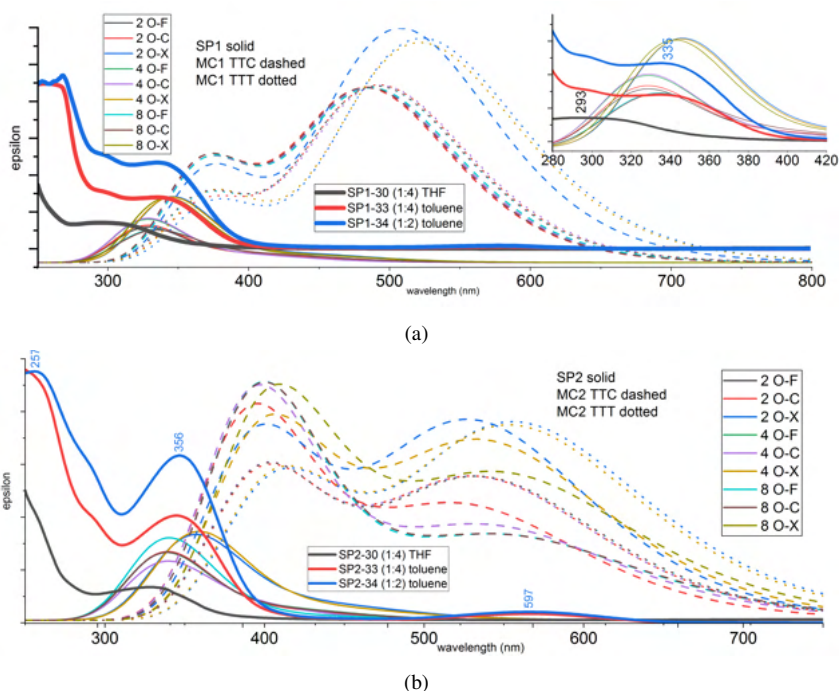


(b)

Rysunek 6.11: Widma UV-Vis zasymulowane dla PS w zestawieniu z widmami empirycznymi dla tożsamyh folii. Jako inset powiększenie fragmentu widma, w którym zachodzi absorpcja. Symulacje dla: (a) – SP1; (b) – SP2.

Dla SP2 w tym polimerze (rys. 6.10(b)) sytuacja jest mniej jednoznaczna, gdyż poza pasmem

empirycznym na pograniczu UV i Vis pojawiło się dodatkowe pasmo z maksimum ok. 450 nm, które nie znalazło swojego zasymulowanego odpowiednika – żadna z cząsteczek nie ma maksimum w tym zakresie. Dlatego też cała analiza będzie skupiona na jednym paśmie absorpcji. Również tutaj najlepsze dopasowanie zostało uzyskane dla obliczeń O-X, a intensywność absorpcji rośnie ze spadkiem stężenia polimeru, choć 2 i 4 mery dają porównywalne rezultaty. Pozostałe obliczenia mogłyby służyć do odtwarzania najwyższego stężenia spiropiranu w folii.



Rysunek 6.12: Widma UV-Vis zasymulowane dla PMMA w zestawieniu z widmami empirycznymi dla tożsamyh folii. Jako inset powiększenie fragmentu widma, w którym zachodzi absorpcja. Symulacje dla: (a) – SP1; (b) – SP2.

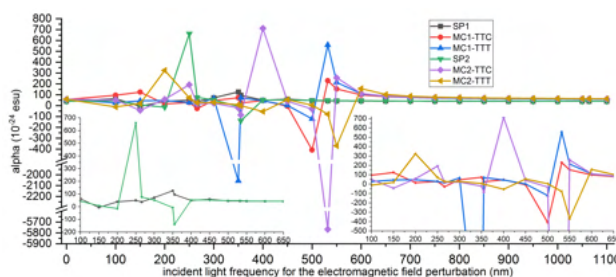
Dla PS (rys. 6.11) wyniki nie są spójne. Dla SP1 dane empiryczne wskazują na absorpcję w ultrafiolecie, a żadna z metod obliczeń nie wykazała maksimum w tym zakresie; najbliższe oczekiwani znajdują się obliczenia O-F i O-C (największą absorpcję wykazują przypadki dla 2 merów, a więc największego stężenia spiropiranu w polimerze). Z kolei dla SP2 poza absorpcją w ultrafiolecie, dla największego stężenia empirycznego w toluenie pojawiło się pasmo z maksimum 587 nm. Dlatego też poza formą zamkniętą (której absorpcja jest najbliższa pasmu absorpcji na pograniczu UV i Vis), należy wziąć pod uwagę obecność merocyjaniny – najbliższe temu zakresowi jest widmo absorpcyjne izomeru TTT liczone przy pomocy O-X.

Dla PMMA (rys. 6.12) widma UV-Vis dla SP1 najlepiej są opisywane przez zamkniętą formę spiropiranu, zwłaszcza to obliczone metodą O-X dla 8 merów polimeru. Podobnie jak wcześniej, wyniki symulacji uzyskane O-X znacznie różnią się od pozostałych dwóch metod obliczeń rozpuszczalnikowych. Obliczenia dla O-X spełniły oczekiwania wynikające z prawa Lamberta-Beera, choć różnice między największym „stężeniem” a średnim nie zgadzają się pod względem ilościowym. Dla SP2 w tym polimerze sytuacja jest inna: pojawiło się niewielkie a szerokie pasmo w świetle widzialnym, co wskazuje na obecność merocyjaniny. Biorąc pod uwagę najsilniejsze pasmo znajdujące się na pograniczu światła ultrafioletowego i widzialnego, jego maksimum najlepiej zostało odtworzone dla merów liczonych O-F, z tym, iż największą absorpcję uzyskano dla najmniejszego „stężenia”, tzn. 8 merów, a najmniejszą dla 4 merów. Z kolei dla pasma w świetle widzialnym najlepsze dopasowanie uzyskano dla modeli O-X, zwłaszcza dla dwóch i czterech merów izomeru TTT, gdyż dla izomeru TTC nastąpiło przesunięcie maksimum absorpcji w stronę krótszych fal.

6.4 Właściwości NLO

W przypadku analizy właściwości nieliniowo-optycznych w modelu ONIOM zdecydowano się przeprowadzić najpierw analizę zależności uzyskiwanych efektów NLO od długości fali wzbudającej dla wszystkich cząsteczek umieszczonych w przykładowym polimerze (wybrano PMMA) i dla przykładowej liczby merów oraz metody obliczeń (2 mery liczone metodą O-X). Wyniki obliczeń B3LYP/MB przedstawiono na rys. 6.13, 6.14.

Uzyskiwane wartości poszczególnych tensorów dla każdej cząsteczki spiropiranu silnie zależą od wyboru długości fali wzbudającej. Na podstawie przedstawionych wyników nie da się ustalić trendów w zależnościach uzyskiwanych wartości właściwości NLO od długości fali. Ze względu na długotrwałość przeprowadzanych obliczeń nie zrealizowano analogicznych obliczeń dla DB. Można jedynie przypuszczać, że rezultaty będą się różnić co do wartości bezwzględnej oraz położenia maksimum, tak jak odnotowano podczas obliczeń NLO dla modelu SCRF.



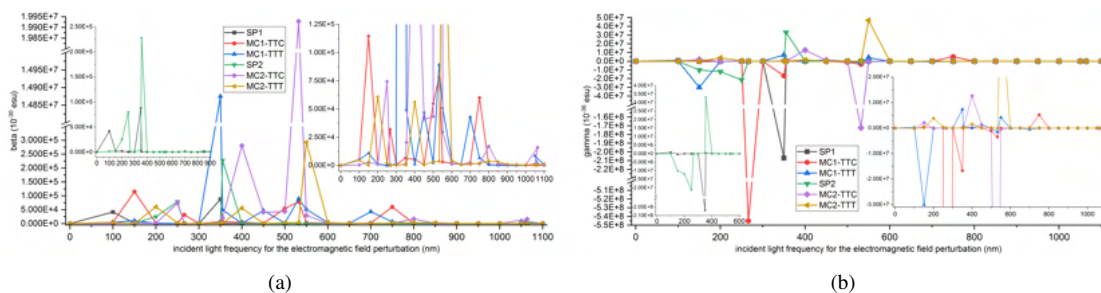
Rysunek 6.13: Zależność α jako funkcji długości fali wzbudającej. Obliczenia B3LYP/MB. Linie łączące poszczególne punkty mają ułatwić śledzenie wyników; nie mają sensu fizycznego.

Tensory polaryzowalności α dla przypadku statycznego oraz dla długości fali powyżej 800 nm oscylują blisko stałej wartości ok. $50 \cdot 10^{-24}$ esu. Znacznie większe zróżnicowanie wyników pojawia się dla fali wzbudającej o długości od 100 do 600 nm i silnie zależy od wyboru spiropiranu oraz jego izomeru. Najmniejsze różnice w wartościach pojawiają się dla SP1 – maksymalną wartość znaleziono dla 350 nm, dla porównania dla SP2 maksimum odnotowano dla 250 nm, a jego wartość jest ponad pięć razy większa niż maksimum SP1. Spośród cząsteczek MC najbardziej stabilne rezultaty otrzymano dla MC1-TTC oraz MC2-TTT. Maksymalne wartości pojawiają się dla 500 nm (MC1) oraz 550 nm (MC2). Z kolei dla MC1-TTT maksimum odnotowano dla 350 nm, a dla MC2-TTC 532 nm; wartości są ponad dziesięciokrotnie większe niż dla wcześniej wymienionych izomerów MC.

Podobnie jak dla metody PCM, wartości β i γ wyliczone dla ONIOM są znacznie bardziej zróżnicowane niż α . Jedynie w zakresie 850-1000 nm (β)/800-1100 nm (γ) wartości dla badanych cząsteczek nie ulegają istotnym fluktuacjom.

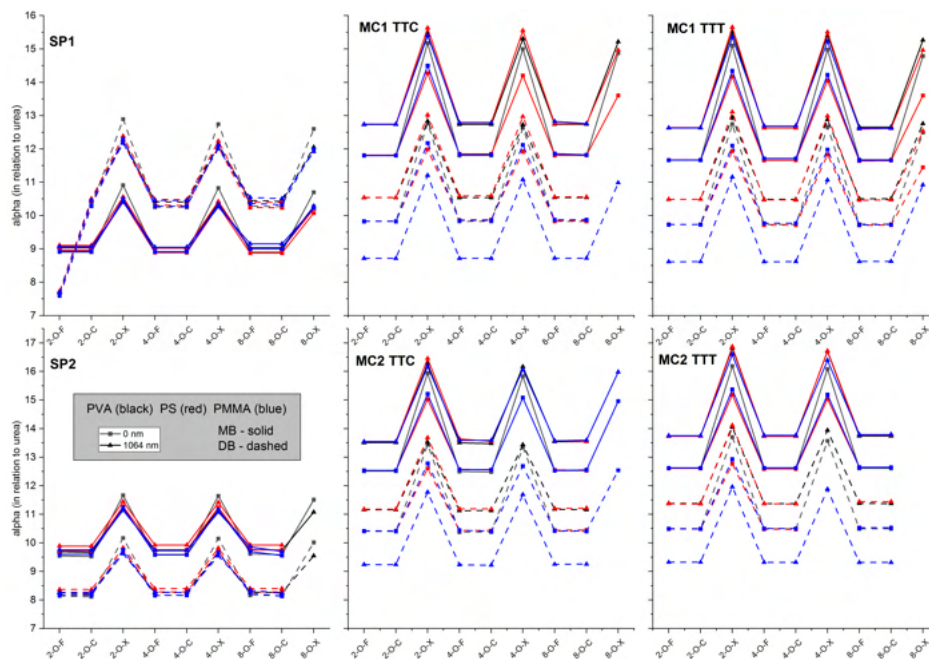
Wyniki β dla zamkniętych form SP są podobne jak dla tensorów polaryzowalności: najniższe zróżnicowanie otrzymano dla SP1 (350 nm), a SP2 wykazał niemal dwukrotnie większą wartość maksymalną (dla 355 nm). MC1-TTC wykazuje najmniejsze zróżnicowanie wyników (150 nm), a spośród MC2 izomer TTT (550 nm; dwukrotnie wyższe wartości niż dla MC1). Pozostałe dwa izomery MC dały wartości maksymalne dwa rzędy wielkości większe – MC1-TTT (350 nm), MC2-TTC (532 nm); MC2 ponownie okazała się być najbardziej aktywną cząsteczką pod względem właściwości NLO.

Wartości γ dla zamkniętych form są zgodne z β : mniejsze zróżnicowanie wyników otrzymano dla SP1 (350 nm), choć uzyskano o rząd wielkości większą wartość niż dla SP2 (355 nm). Największe zróżnicowanie z form otwartych wykazała MC1-TTC (266 nm). Pozostałe formy MC mają maksimum dla 150 nm (MC1-TTT), 532 nm (MC2-TTC) oraz 550 nm (MC2-TTT).



Rysunek 6.14: Zależność (a) β , (b) γ jako funkcji długości fali wzbudzącej. Obliczenia B3LYP/MB. Linie łączące poszczególne punkty mają ułatwić śledzenie wyników; nie mają sensu fizycznego.

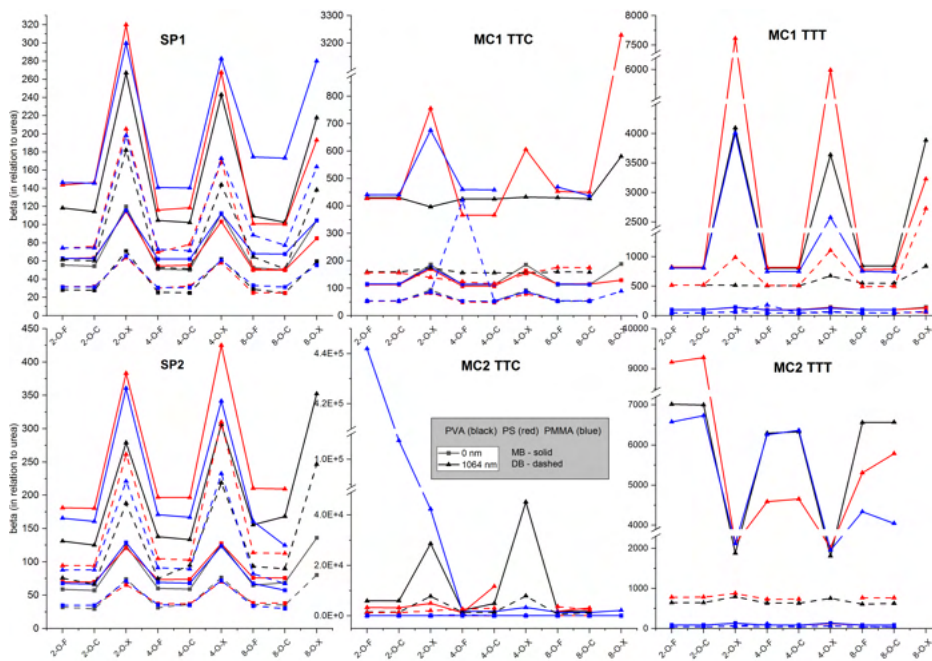
Najbardziej stabilne rezultaty otrzymano dla SP1 oraz obu izomerów MC2: każdorazowo maksimum uzyskano dla fali wzbudzącej 350/532/550 nm (SP1/TTC/TTT). Więcej różnic użytko dla SP2 i MC1-TTT: w dwóch na trzy przypadki długość fali wzbudzącej dostarczającej maksymalne wartości była tożsama (dla SP2 β, γ przy 355 nm, α przy 250 nm, a dla MC1-TTT α, β przy 350 nm, a γ przy 266 nm). Najbardziej niejednorodne wyniki uzyskano dla MC1-TTC: α przy 500 nm, β przy 150 nm, a γ przy 266 nm.



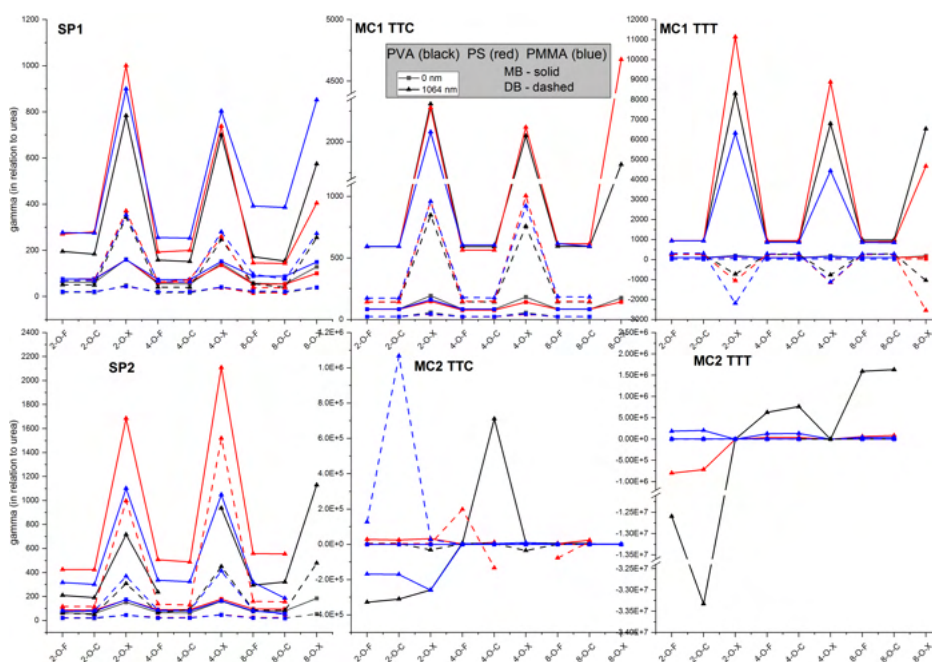
Rysunek 6.15: Wyniki obliczeń tensorów polaryzowalności α dla badanych cząsteczek spiropiranów dla wszystkich badanych polimerów i metod obliczeń dla przypadku statycznego (kwadraty) i dynamicznego dla 1064 nm (trójkąty) podane jako krotność wartości uzyskanych dla cząsteczki mocznika. Wszystkie wykresy w danym wersie mają jednakowe jednostki na osi rzędnych. Linie łączące poszczególne punkty mają ułatwić śledzenie wyników; nie mają sensu fizycznego.

Następnie przedstawiono wyniki obliczeń tensorów polaryzowalności α (rys. 6.15), β (rys. 6.16), γ (rys. 6.17) dla przypadku statycznego oraz 1064 nm względem cząsteczki mocznika². Zgodnie z oczekiwaniami wartości uzyskiwane MB i DB różnią się, choć nie można ustalić trendu, gdyż o ile dla niemal wszystkich cząsteczek użycie większej bazy funkcyjnej powoduje obniżenie uzyskiwanych wartości, dla SP1 podczas obliczeń α zaobserwowano sytuację odwrotną.

²Wyniki dla cząsteczki mocznika zostały zaczerpnięte z rezultatów obliczeń wykonanych w modelu SCRF; nie modelowano mocznika za pomocą obliczeń ONIOM.



Rysunek 6.16: Wyniki obliczeń tensorów hiperpolaryzowalności β dla badanych cząsteczek spiropiranów dla wszystkich badanych polimerów i metod obliczeń dla przypadku statycznego (kwadraty) i dynamicznego dla 1064 nm (trójkąty) podane jako krotność wartości uzyskanych dla cząsteczki mocznika. Linie łączące poszczególne punkty mają ułatwić śledzenie wyników; nie mają sensu fizycznego.



Rysunek 6.17: Wyniki obliczeń tensorów hiperpolaryzowalności γ dla badanych cząsteczek spiropiranów dla wszystkich badanych polimerów i metod obliczeń dla przypadku statycznego (kwadraty) i dynamicznego dla 1064 nm (trójkąty) podane jako krotność wartości uzyskanych dla cząsteczki mocznika. Linie łączące poszczególne punkty mają ułatwić śledzenie wyników; nie mają sensu fizycznego.

Wyniki α silnie zależą od cząsteczki: dla zamkniętych form najwyższe (i najniższe) wartości odnotowano dla przypadku statycznego, a dla merocyjanin dla dynamicznego (choć obliczenia wykonane MB jako najniższe wartości wskazały przypadek statyczny). Podobnie prezentuje się

sytuacja z wyborem polimeru – jest zależna od metody obliczeń i liczby merów, co szczególnie dobrze widać na przykładzie cząsteczki SP1 i wyliczonej dla niej najniższych wartości tensorów. Zwykle najniższe wartości uzyskano dla PMMA, a najwyższe dla PS (MC) i PVA (SP). Spośród cząsteczek SP najniższe wartości otrzymano dla SP2, a najwyższe dla MC2-TTT.

Tensory hiperpolaryzowalności β uzyskują niższe wartości dla DB oraz dla przypadku statycznego. Widać tu znacznie większy rozrzut wartości, jeśli chodzi o polimery i wybór sposobu opisu rozpuszczalnika. Najniższe wartości uzyskano dla SP, a zwłaszcza SP1, a największe dla MC2-TTC w PMMA. Najwyższych wartości dostarczyły obliczenia O-X, choć nie można wskazać tendencji, jeśli chodzi o liczbę merów danego polimeru.

Obliczenia γ wykazały, że największe wartości uzyskano dla przypadku dynamicznego. Formy zamknięte spiropiranów ponownie generowały słabsze efekty NLO (najniższe wartości otrzymano dla SP1). Najwyższy sygnał powinny dać izomery MC2, zwłaszcza w PVA, natomiast dla MC1 PS okazał się być matrycą najbardziej sprzyjającą uzyskiwaniu wysokich wartości odpowiedzi NLO. Zazwyczaj O-X daje najwyższe wartości sygnału (poza obliczeniami dla 2 merów PVA dla MC2-TTT liczonymi jako ONIOM-C).

Podsumowując wyniki obliczeń wartości tensorów dla obu spiropiranów, należy zwrócić uwagę, że niższe wartości otrzymano dla formy zamkniętej (choć obliczenia DB dla α SP1 dostarczyły podobnych wartości dla obu form), nawet kilkanaście tysięcy razy (γ) w stosunku do merocyjaniny. Na ogół metoda O-X dostarcza wyższych wartości tensorów niż O-F i O-C, ale należy zauważyć, że wraz ze wzrostem liczby merów polimeru (niezależnie od jego rodzaju) delikatnie maleją uzyskiwane wartości.

Wnioski z obliczeń wykonanych w modelu ONIOM

1. Wykonano serię obliczeń w ramach modelu ONIOM, rozważając różne liczby (2, 4, 8) merów badanych polimerów oraz warianty obliczeń rozpuszczalnikowych: FREE-ONIOM, ONIOM-C, ONIOM-X. Nie udało się zoptymalizować geometrii w 26%, co wynikało prawdopodobnie z niewłaściwej geometrii startowej – ilość prób ze względu na czas obliczeń była przy tym mocno ograniczona. Nie odnotowano istotnego wpływu wielkości bazy funkcyjnej (delikatną poprawę zgodności z geometrią struktury referencyjnej otrzymano dla DB), rodzaju i liczby merów polimeru na uzyskiwany obraz optymalnej geometrii układu, zwłaszcza długości wiązań; w przypadku kątów walencyjnych największą zgodność z eksperymentem w przypadku merocyjanin odnotowano na ogół dla 4 merów polimerów. Najbardziej złożona metoda rozpuszczalnikowa (ONIOM-X) wykazała najlepszą zgodność z danymi empirycznymi, co pozostaje w sprzeczności z oczekiwaniami – można się było spodziewać, że deformacja cząsteczki wywołana obecnością merów polimeru będzie w tym przypadku największa.
2. Analiza relacji energetycznych wykazała, iż na ogół najbardziej stabilną strukturą jest forma zamkniętego pierścienia spiropiranu, a najmniej stabilną izomery TTT merocyjanin, choć różnice przeciętnie wynoszą poniżej 6 kcal/mol. Największe różnice energetyczne odnotowano dla obliczeń MB dla 8 merów PS (18 kcal/mol), a najmniejsze dla obliczeń tą samą bazą funkcyjną dla SP1 w PMMA (poniżej 2 kcal/mol). Analiza energetyczna solwatochromizmu dostarczyła różnorodnych wyników, choć należy wskazać, że dla PVA i PMMA większość obliczeń wskazała na dominację formy zamkniętej, dla PS pojawiło się rozróżnienie: dla SP1 dominującym powinien być zamknięty pierścień spiropiranu, a dla SP2 forma merocyjaniny.
3. Obecność 2 i 4 merów polimerów w przypadku symulacji widm IR daje podobne rezultaty, dopiero obecność 8 cząsteczek merów polimeru pozwala uzyskać widoczne różnice w wyglądzie widm. Zestawienie różnych polimerów powoduje uwidocznienie różnic między nimi w zakresie ok. 900 cm^{-1} . Najistotniejsze zmiany następują w wyniku modyfikacji bazy funkcyjnej – zmieniają się położenia pików (nawet do 23 cm^{-1}), a także pojawiają się nowe piki, zwłaszcza po zastosowaniu modelu ONIOM-X. Widma najbliższe widmom empirycznym dla proszków uzyskano mniej złożonymi modelami rozpuszczalnikowymi, co jest zgodne z przewidywaniami.
4. Symulacja widm UV-Vis wykazała, że w przypadku PVA i PMMA absorbuje głównie forma zamknięta spiropiranu, natomiast dla PS obliczenia zasugerowały obecność obu izomerów. Zazwyczaj wyniki najbliższe stanowi faktycznemu uzyskano modelem ONIOM-X. Analiza „stężeń” spiropiranów w polimerze wykazała zgodność jakościową z prawem Lamberta-Beera.
5. Analiza właściwości NLO pokazała, że uzyskiwane wartości tensorów silnie zależą od długości fali wzbudzącej; nie udało się ustalić trendów w wynikach, choć najbardziej stabilne rezultaty otrzymano dla SP1 oraz izomerów MC2, a najmniej jednorodne dla MC1-TTC. Uzyskano niższe wartości tensorów dla formy zamkniętej niż formy otwartej. Zwykle ONIOM-X zawyża wartości w stosunku do ONIOM-FREE oraz ONIOM-C, a wzrost liczby merów polimerów obniża wartości tensorów.

IV

Zestawienie wyników i podsumowanie

7	Zestawienie wyników	167
7.1	Optymalizacja geometrii	
7.2	Energie	
7.3	Widma IR	
7.4	Widma UV-Vis	
7.5	Właściwości NLO	
7.6	Porównanie wyników dla folii polimerowych	
	Podsumowanie i wnioski	185



7. Zestawienie wyników

Dotychczas zgromadzone wyniki badań zostały zanalizowane jedynie „lokalnie”, bazując wyłącznie na danych dotyczących pojedynczego wątku z przeprowadzonych badań, podejmowanego w konkretnym rozdziale/paragrafie. W niniejszym rozdziale nastąpi próba syntezy tych rezultatów.

Pierwszym etapem zestawienia wszystkich badań jest porównanie wyników otrzymanych modelem PCM (biorąc pod uwagę tylko funkcjonał B3LYP) oraz modelem ONIOM. Dopiero potem nastąpi porównanie obliczeń z badaniami empirycznymi.

7.1 Optymalizacja geometrii

Rezultaty optymalizacji geometrii wskazują, że w przypadku obliczeń modelem PCM maksymalne odchylenia od danych empirycznych wynoszą 0.050/0.100 Å oraz 2.4/7.2°, jeśli chodzi o SP1/MC1, a dla SP2/MC2 odpowiednio 0.025/0.130 Å oraz 4.5/6.5°. Uzyskano niższe rozbieżności dla izomerów TTT oraz w wyniku obliczeń DB (za wyjątkiem analizy kątów walencyjnych w cząsteczce MC2-TTT o symetrii Cs). Lepszą zgodność uzyskano dla cząsteczki w roztworze niż dla cząsteczki swobodnej. Jest to zapewne odbicie faktu, że geometria empiryczna wyznaczona była dla cząsteczek w ciele stałym. Jedynie w kilku przypadkach geometria cząsteczki swobodnej była bliższa danym empirycznym.

Z kolei obliczenia z użyciem modelu ONIOM spowodowały różnice w parametrach geometrii wynoszące maksymalnie 0.045/0.100 Å oraz 3.3/4.0° dla SP1/MC1, natomiast dla SP2/MC2 0.053/0.130 Å oraz 7.0/7.9°, co wskazuje z kolei, że obecność cząsteczek polimerów nie wpływa istotnie na geometrię MC1, natomiast ma duże znaczenie dla MC2 oraz zamkniętych form obu badanych spiropiranów. Niestety nie można rozstrzygnąć, który z izomerów MC doznaje większego wpływu ze strony polimerów, gdyż wyniki dla wiązań są odwrotne niż dla kątów i rezultatów PCM. Należy tu jednak zwrócić uwagę, że dane empiryczne odnoszą się do izomeru TTT (a zatem jego geometria po optymalizacji powinna być bliższa danym referencyjnym), natomiast, jak widać z rys. 6.2, obliczenia tego nie potwierdzają.

Analizując odchylenia długości wiązań dla poszczególnych cząsteczek, widać, że niższe różnice pomiędzy obliczeniami a wartościami empirycznymi uzyskano dla SP2 niż dla SP1 oraz MC1 niż dla MC2; dla kątów tendencje są odwrotne, stąd też nie można jednoznacznie zdecydować, który

izomer jest bardziej zaburzony obecnością polimeru, jeśli chodzi o jego geometrię. Porównując zaś skuteczność badanych baz funkcyjnych, można zauważyć, iż nieco niższe odchylenia powstały przy wykorzystaniu obliczeń DB, a gdy wziąć pod uwagę metodę uwzględniania rozpuszczalnika, mniej zaburzone są cząsteczki liczone O-X, natomiast nie można wskazać tendencji, jeśli chodzi o liczbę merów danego polimeru.

Tak jak podczas analizy każdego z modeli, wyróżniono kąty odpowiedzialne za największe wartości odchylenia.

Dla merocyjanin na ogół oba modele dały zgodne wyniki i wskazały te same kąty: w przypadku MC2-TTT za największe odchylenie odpowiedzialny jest kąt utworzony przez grupę karbonylową i atom węgla połączony z grupą metoksylową; dla izomeru TTC tej cząsteczki największe odchylenie odnotowano dla kąta w nitrobenzenie odpowiedzialnego za zmianę położenia podstawnika metoksylowego; dla MC1-TTT najbardziej zaburzonym kątem walencyjnym jest kąt łączący grupę karbonylową z mostkiem etenowym. Taki sam efekt uzyskano obliczeniami ONIOM dla izomeru TTC, natomiast obliczenia PCM dla tej cząsteczki wskazały na kąt łączący mostek etenowy z tym pierścieniem, ale od jego przeciwnej strony.

Dla zamkniętych form spiropiranów wyniki różnią się diametralnie: w przypadku SP1 model PCM wskazał największe odchylenia kątów dla grupy nitrowej (rys. 5.3(a)), natomiast model ONIOM kąta utworzonego przez atomy N-*C_{spiro}*-O (rys. reffig:geom-oniom-duze-katy-sp1). Podobna sytuacja występuje dla SP2: PCM wskazuje na kąt odpowiedzialny za otwieranie pierścienia w reakcji fotoizomeryzacji (rys. 5.3(b)), a ONIOM na kąt w pirolu utworzony z tego pierścienia i jednego z podstawników metylowych (rys. 6.3(a)).

Widać zatem, że obliczenia wykonane identycznymi metodami (B3LYP) i z użyciem tych samych baz funkcyjnych są silnie zależne od modelu uwzględniania rozpuszczalnika, jeśli chodzi o rezultaty zoptymalizowanej geometrii, zwłaszcza dla cząsteczek, w których może ze sobą oddziaływać wiele ich fragmentów budulcowych, jak ma to miejsce dla form zamkniętych spiropiranów. W przypadku badanych spiropiranów, im więcej możliwości oddziaływania (zarówno spowodowanych budową przestrzenną cząsteczki, jak również obecnością kolejnych podstawników), tym mniejsze odchylenia (w odniesieniu do danych krystalograficznych) geometrii dla obliczeń modelujących rozpuszczalnik jako ośrodek ciągły. Lepsza zgodność parametrów strukturalnych wyliczonych z doświadczalnymi otrzymana przy zastosowaniu modelu PCM niż przy wykorzystaniu modelu ONIOM może być zastanawiająca. Zwłaszcza, jeśli będzie się pamiętać, iż rozmieszczenie merów wokół cząsteczki spiropiranu było zoptymalizowane. Trzeba jednak uwzględnić kilka czynników:

- referencyjna (eksperymentalna) geometria dotyczy cząsteczki w fazie stałej (w monokryształach); obliczenia prowadzone były dla cząsteczki swobodnej bądź w modelowanym roztworze. Rozbieżności są w konsekwencji naturalne;
- różnice pomiędzy wyliczonymi a zmierzonymi długościami wiązań i wielkościami kątów między wiązaniami w większości przypadków mieszczą się w granicach błędu doświadczalnego;
- obliczenia z użyciem metody ONIOM z jednej strony uwzględniały niewielką liczbę merów, z drugiej strony uwzględniano tylko dwie warstwy. Gdyby uznać, że warto badać relacje między efektywnością modelu SCRF-PCM a ONIOM, racjonalnym byłoby dodanie kolejnej warstwy w modelu ONIOM, przykładowo uzupełniając go o ośrodek ciągły w trzeciej warstwie.

7.2 Energie

Biorąc pod uwagę całkowite energie cząsteczek (rys. 5.7 oraz S-32) obliczenia w ramach modelu PCM spowodowały ich obniżenie w stosunku do obliczeń ONIOM, zwłaszcza dla form otwartych

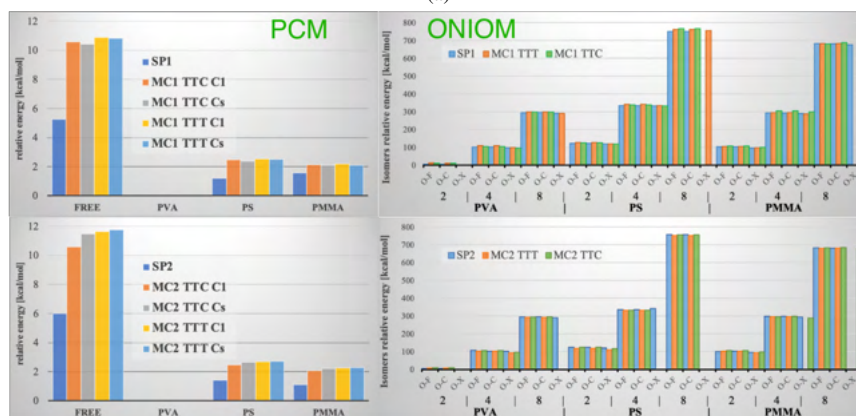
i SP2 w stosunku do SP1. Wyniki te (przy założeniu, że w modelu PCM rozcieńczenie jest nieskończenie duże) nie są zgodne z rezultatami wskazanymi przy okazji opisu relacji energetycznych w modelu ONIOM: ze wzrostem liczby merów polimeru (tzn. im bardziej wymuszana jest obecność otoczenia cząsteczki „głównej”, a zatem im bardziej rośnie rozcieńczenie) następuje wzrost energii układu. Jest to jednak efekt zmiany wielkości układu – wraz ze wzrostem liczby merów rośnie liczba atomów; także mery różnych polimerów mają różną wielkość. Porównania wyników mają charakter względny i mogą dotyczyć jedynie rezultatów otrzymanych w modelu ONIOM dla drugiej warstwy tych samych rozmiarów opisującej taki sam polimer.

Użycie DB zamiast MB powoduje obniżenie energii o ok. 0.3-0.4 hartree (dla SP2 różnica jest większa niż dla SP1) w stosunku do MB. Jak wskazano w [242], dodanie funkcji polaryzacyjnych typu p do istniejących orbitali d dla atomów ciężkich, a także dodanie funkcji dyfuzyjnych prowadzi do stabilizacji formy otwartej spiropiranu w stosunku do struktury zamkniętego pierścienia SP. Obliczenia przeprowadzone w ramach niniejszej pracy nie potwierdzają tych obserwacji; jedynie dla B3LYP widać istotne zmiany we wzajemnych energiach SP i MC, lecz jest to odosobniony przypadek, gdyż pozostałe testowane metody nie wykazały zmian w zachowaniu izomerów w zależności od wyboru bazy funkcyjnej.

Jeśli chodzi o wzajemne relacje energetyczne pomiędzy izomerami danej merocyjaniny (rys. 5.10 oraz 6.4), izomery liczone w ramach modelu PCM różnią się między sobą nie więcej niż o 5 kcal/mol (przeciętnie 2 kcal/mol), a dla ONIOM wyniki uzależnione są od polimeru i liczby merów i wahają się od ok. 1 kcal/mol do 10 kcal/mol dla ustalonej liczby merów polimeru.



(a)



(b)

Rysunek 7.1: Zestawienie relatywnych energii izomerów obu spiropiranów liczonych względem najniższej energii dla danego izomeru w obu testowanych modelach dla: (a) MB; (b) DB.

Różnica energii SP-MC w przypadku PCM wynosi 0.5-3/0.5-2 kcal/mol (SP1/SP2 w MB), a

zwiększanie bazy funkcyjnej skutkuje zwiększeniem różnic energetycznych maksymalnie o 2 kcal/mol (większy wpływ uzyskano dla SP2). Dla porównania wartości różnic energii SP-MC dla cząsteczek w próżni wynoszą dla MB 3.5-7 kcal/mol, a dla DB 0.5-3 kcal/mol (dla obu baz funkcyjnych mniejsze wartości uzyskano dla SP2), co oznacza, że obecność polimeru powoduje znaczne ułatwienie przejścia SP-MC. Dla obliczeń ONIOM rezultaty są powiązane z liczbą merów oraz wybranym do obliczeń polimerem i oscylują od 2 kcal/mol do 18 kcal/mol (PS dla 8 merów); dla obu modeli rozpuszczalnikowych mniejsze zróżnicowanie wyników otrzymano dla SP2.

7.2.1 Stabilność form spiropiranów

Stan faktyczny – wyniki pomiarów DSC

Na podstawie wyników pomiarów DSC dla proszków obu spiropiranów można wskazać, że bardziej stabilny jest spiropiran bez dodatkowej grupy przyłączonej do nitrobenzenu, czego nie można zweryfikować za pomocą obliczeń, gdyż każdy atom obecny w układzie doprowadza do obniżenia/podwyższenia energii (gdy jest liczony metodami odpowiednio SCRF/ONIOM). Dobrą ilustracją porównawczą jest zestawienie rys. 5.7 (obliczenia SCRF – SP2, jako bardziej rozbudowany spiropiran, ma niższą energię niż SP1) i rys. S-32 (obliczenia ONIOM dla merów polimerów – dodanie kolejnych merów podwyższa energię układu).

Przejście SP-MC zachodzi dla obu SP ok. 25°C, czyli w temperaturze pokojowej (taką interpretację przyjęto podczas analizy widm DSC dla powolnego ogrzewania proszków). Proces ten powiązany jest z wykonaniem pracy 46.4/55.54 J/g (SP1/SP2), co w przeliczeniu odpowiada ok. 3.6/4.7 kcal/mol (SP1/SP2). Niemożliwe było wykonanie analogicznych pomiarów dla spiropiranów w polimerach, gdyż jak wskazały wyniki pomiarów DSC dla folii, ich zachowanie w znaczącym stopniu determinowane jest obecnością polimeru. Porównanie tych rezultatów z wynikami obliczeń wskazuje, że najbliższe tym wartościom są wyniki dla cząsteczek w próżni liczone B3LYP/MB, natomiast dla polimerów przy użyciu DB.

W przypadku folii polimerowych, jak już wspomniano przy okazji opisu części eksperymentalnej, stos. 1:4 dla SP:PVA sprzyja zwiększeniu stabilności materiału, natomiast przy stos. 1:2 materiał ma najniższą stabilność termiczną. Wykorzystanie PS jako matrycy dla SP1 dało podobne efekty, natomiast dla SP2 stos. 1:2 pozwolił maksymalizować trwałość termiczną. Dla PMMA wzrost stężenia spiropiranu (w toluenie, który pod tym względem okazał się być lepszym wyborem niż THF) powoduje polepszenie trwałości próbki.

7.2.2 Wygląd folii polimerowej a przewidywania dominującej formy spiropiranu

Największe rozróżnienie pomiędzy badanymi modelami widać na podstawie ustalania dominującej formy spiropiranu w danym otoczeniu. Wyniki dla PCM są jednoznaczne (rys. 5.9): każdorazowo obliczenia DB wskazują na dominację formy otwartej spiropiranu, a MB formy zamkniętego pierścienia (poza SP2 dla PVA). Z kolei wyniki dla ONIOM są zależne od bazy funkcyjnej, liczby merów danego polimeru oraz wybranego wariantu obliczeń powłokowych.

Zgodność pomiędzy oboma modelami pojawia się w przypadku DB głównie dla obliczeń O-X (zwłaszcza przy małej liczbie merów polimerów) oraz części obliczeń O-F (szczególnie dla SP2 i jego izomerów). Z kolei dla obliczeń MB dla SP1 tożsame wyniki otrzymano dla wszystkich obliczeń dla PS, niemal wszystkich obliczeń PMMA (poza 2-O-X dla izomeru TTT oraz 8-O-F dla izomeru TTC) i SP1 w PVA (poza 8-O-F i 4-O-X dla izomeru TTC). Wyniki dla SP2 w PVA jedynie dla 4-O-X wskazują na większą stabilność MC. Wyniki dla PS są niejednoznaczne, z tym, iż przeważnie obliczenia są zgodne z PCM (zwłaszcza dla O-F), a rezultaty dla PMMA wskazują odmienne trendy dla 4-O-X, obliczeń 8 merów dla izomeru TTT oraz obliczeń 4-O-F dla izomeru TTC.

Na podstawie samych wyników obliczeń nie da się stwierdzić ich poprawności – trzeba je skonfrontować ze stanem występującym w materiale empirycznym.

Stan faktyczny

Folie polimerowe na ogół wykazują zabarwienie (poza najniższym stężeniem SP1 w PS niezależnie od wybranego rozpuszczalnika), które ulega intensyfikacji wraz ze wzrostem stężenia spiropiranu (wyjątek stanowią folie w PVA, dla których najniższe stężenie spiropiranu dało najmocniejszą barwę materiału).

Istotnym utrudnieniem podczas próby porównania z danymi teoretycznymi jest fakt, iż znaczenie odgrywa rozpuszczalnik użyty do przygotowania roztworów, co doskonale widać na przykładzie folii w PMMA – użycie toluenu prowadzi do powstania folii o mocnym kolorze, natomiast dla THF folie mają delikatne zabarwienie. Dla folii każdorazowo pojawiał się kolor, wskazując na dominację formy otwartej, jednakże trzeba mieć na uwadze, że istnieje możliwość, że mógłby pojawić się wynik odbiegający od oczekiwań, czego nie można przewidzieć na podstawie przeprowadzonych obliczeń – można by próbować modelować układ z wymuszoną obecnością pojedynczych cząsteczek rozpuszczalnika lub też zadeklarować jego obecność jako stosowne parametry definiujące jego obecność w modelu PCM dla modelu ONIOM.

Dodatkową trudność stanowi dokonanie empirycznego rozstrzygnięcia o dominującej formie spiropiranu, gdyż analiza zabarwienia odbywała się przy obecności światła (pomiar UV-Vis zaś w ciemności, ale naświetlanie laserem również może wywoływać izomeryzację), a zatem pewna nieustalona część cząsteczek spiropiranu uległa transformacji w merocyjaninę. Trudno ustalić, jaki stan uformowałyby się, gdyby trzymano folie w ciemności bez zmian warunków zewnętrznych (w tym naświetlania laserem podczas pomiarów) – jaki byłby udział formy MC w materiale.

W związku z powyższym, biorąc pod uwagę najmniejsze stężenia spiropiranu, tzn. stos. 1:8, oraz wyniki uzyskane w obecności światła słonecznego, można uznać obliczenia PCM dla DB za poprawne dla PVA i PMMA (polimerów uznanych za polarne), natomiast użycie MB za skuteczne w opisie PS (polimeru niepolarnego). Oczywiście wyniki te należałoby sprawdzić dla większej liczby próbek empirycznych przy stężeniu spiropiranu dążącym do zera (aby odtworzyć nieskończenie rozcieńczony roztwór, co modeluje model SCRF). Sądząc po wynikach zgromadzonych na rys. 5.8, B3LYP/MB ma drobne problemy z odtwarzaniem dominującej formy w rozpuszczalniku polarnym, a B3LYP/DB znaczne kłopoty z zachowaniem spiropiranów w rozpuszczalnikach niepolarnych, stąd też obliczenia te stanowią pewne wytyczne dla planowania obliczeń dla innych substancji polarnych/niepolarnych.

7.3 Widma IR

Porównania widm oscylacyjnych zostaną zrealizowane na przykładzie widm w podczerwieni dla SP1 (rys. 7.2) i MC1-TTT (rys. 7.3).

Generalnie widma zasmulowane dla SP1 w ramach obu modeli są do siebie bardzo podobne. Największe podobieństwo pomiędzy PCM a ONIOM uzyskano, wykonując obliczenia O-X dla 2 merów PVA oraz 4 merów PS. W przypadku PMMA również O-X dla 4 merów pozwolił otrzymać obraz możliwie zbliżony do wyników obliczeń modelem SCRF, z tym, iż zakres 950-900 cm^{-1} lepiej jest opisywany w przypadku 4 merów liczonych mniej złożonymi metodami rozpuszczalnikowymi.

Znacznie więcej różnic w wyglądzie widm można dostrzec dla fotoizomeru, MC1-TTT. Dla żadnego z polimerów nie uzyskano dużego podobieństwa pomiędzy PCM a ONIOM, choć najbliższe wyniki PCM znajdują się rezultaty obliczeń O-X. Różnice związane są z większymi intensywnościami pasm w widmach symulowanych modelem SCRF w stosunku do ONIOM. Dla widm w PVA jest to szczególnie widoczne dla pasm ok. 1650 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} oraz 1100 cm^{-1} , w PS i PMMA dla 1300 cm^{-1} oraz 1050 cm^{-1} .

Rezultaty te nie są zgodne z oczekiwaniami. Spodziewano się, że największa zgodność z obliczeniami PCM zostanie uzyskana w przypadku obliczeń dla 8 merów polimerów, jako „roztworów”

najbardziej rozcieńczonych obecnością rozpuszczalnika (polimeru). Z drugiej strony różnice pomiędzy wynikami dla 2 a 8 merów są niewielkie i dotyczą pojedynczych pasm (np. w przypadku MC dla PVA różnice pomiędzy 2 i 8 merami są związane z pasmem ok. 1400 cm^{-1} – dla SP ok. 1300 cm^{-1} oraz 1450 cm^{-1} –, a pomiędzy 4 i 8 merami pasmami ok. 1450 cm^{-1} oraz $1150\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ – dla SP brak widocznych zmian –, co można zaobserwować dla O-X, dla O-F i O-C trudno dostrzec jakiegokolwiek różnice), więc widma można uznać, z pewnym przybliżeniem, za tożsame niezależnie od wybranej liczby merów polimeru.

Tabela 7.1: Analiza drgań (wyrażonych w cm^{-1}) poszczególnych grup obecnych w cząsteczce SP1 umieszczonej w otoczeniu polimerów oparta na wizualizacji programem GaussView dla metody B3LYP/DB; wartości zostały przeskalowane na podstawie danych empirycznych dla metody B3LYP/DB (czynnik skalujący: 0.981); nitrobenzen/chromen/indolin – drgania atomów w pierścieniu nitrobenzenu/chromenu/indolinu; metyl – drgania podstawnika metylowego; pierścienie – drgania atomów tworzących pierścienie (benzenowy i pirołu), * – drgania wszystkich atomów cząsteczki; *(nazwa-grupy) – drgania wszystkich atomów cząsteczki poza atomami tworzącymi grupę wyszczególnioną w nawiasie. W tabeli zamieszczono drgania o intensywnościach przekraczających 1% maksymalnej intensywności odpowiednio drgań IR oraz Ramana.

PCM PVA	PS	PMMA	ONIOM-X 2 mery		PMMA	interpretacja drgań
			PVA	PS		
3171.71	3171.09	3171.67	3174.34	3174.02	3173.50	nitrobenzen
3158.87	3158.06	3158.45	3160.68	3161.28	3169.83	nitrobenzen
3153.66	3153.37	3153.13	3158.92	3159.17	3162.58	chromen
3144.58	3144.03	3144.75	3153.72	3159.08	3145.90	chromen
3137.18	3137.25	3137.55	3138.51	3138.88	3138.51	indolin
3129.51	3129.62	3129.78	3130.19	3131.31	3129.61	indolin
3117.23	3115.94	3116.24	3116.74	3117.09	3120.18	chromen
3114.77	3114.72	3115.32	3115.17	3115.26	3114.70	indolin
3107.83	3107.64	3107.86	3108.14	3108.04	3107.89	indolin
3074.28	3074.98	3075.89	3082.63	3092.33	3079.27	metyl
3069.93	3069.08	3069.99	3069.87	3071.53	3076.09	metyl
3052.69	3052.68	3053.37	3052.44	3052.54	3065.12	metyl
3045.42	3045.05	3045.43	3045.66	3049.26	3051.87	metyl
3036.71	3036.26	3037.03	3039.14	3043.74	3046.95	metyl
3030.52	3029.60	3030.33	3032.00	2980.30	3032.76	metyl
2986.61	2986.46	2987.12	2990.30	2999.36	2997.86	metyl
2981.15	2980.86	2981.24	2981.63	2981.25	2987.97	metyl
2951.71	2951.15	2951.29	2954.57	2953.68	2950.43	metyl
1663.21	1663.10	1662.88	1664.07	1661.63	1659.09	chromen
1607.01	1607.96	1608.03	1608.03	1609.08	1606.30	pierścienie
1605.19	1606.34	1606.22	1606.17	1607.27	1603.52	pierścienie
1573.61	1574.70	1574.52	1575.03	1576.01	1598.90	chromen
1495.16	1501.01	1500.19	1495.49	1502.74	1570.23	chromen, NO ₂ /ONIOM-X-2-PMMA: indolin, metyl
			1490.16	1493.24	1489.95	indolin, metyl
			1488.56	1491.07	1488.56	*(NO ₂)
					1487.34	chromen, metyl
					1486.64	metyl
1488.58	1489.36	1489.12		1486.40	1486.58	indolin, metyl / ONIOM: metyl
1483.44	1484.80	1484.38	1484.44	1480.37	1483.47	indolin, metyl
1477.20	1478.53	1477.72	1479.31		1476.00	indolin, metyl
1475.68	1477.12	1476.88	1476.88	1478.99	1470.53	indolin, metyl / ONIOM: metyl
1466.99	1468.20	1468.32	1467.25	1469.76	1469.08	indolin, metyl
1460.62	1461.47	1461.31	1461.05	1462.51	1467.45	indolin, metyl
1444.94	1446.17	1446.15	1445.10	1447.31	1459.94	indolin, metyl
					1440.29	chromen, metyl
1433.86	1434.22	1433.26	1434.75	1435.89	1434.78	chromen, metyl
					1401.18	metyl
1384.03	1383.91	1384.04	1383.41	1386.45	1384.45	chromen
1375.86	1376.20	1375.56	1377.12	1378.17	1375.32	metyl
1353.05	1353.37	1353.65	1353.84	1355.96	1354.09	indolin, metyl
1345.15	1344.69	1344.56	1345.79	1346.37	1346.43	chromen
					1321.94	chromen, NO ₂
1312.99	1317.16	1316.69	1314.21	1319.35	1306.34	chromen, NO ₂
1304.80	1304.82	1304.84	1306.22	1305.88	1304.23	indolin
1294.79	1295.10	1294.91	1295.69	1298.31	1296.30	*(NO ₂) / ONIOM: indolin
1275.11	1275.56	1275.59	1275.86	1274.01	1272.08	*(NO ₂) / ONIOM: chromen, indolin
1263.44	1263.47	1263.63	1264.21	1266.46	1261.25	*(NO ₂) / ONIOM: chromen
1257.14	1257.22	1257.50	1257.81	1259.45	1258.12	*(NO ₂) / ONIOM: chromen
					1257.13	*(NO ₂)
1237.10	1237.04	1237.14	1237.05	1236.05	1236.68	*(NO ₂)
1220.75	1220.73	1220.57	1220.69	1221.31	1220.25	*(NO ₂)
1183.63	1183.72	1184.67	1182.17	1187.03	1185.98	*(NO ₂)
1181.02	1181.24	1181.38	1180.79	1181.68	1179.70	*(NO ₂)
				1159.27	1156.10	*(NO ₂)
				1141.83	1137.49	*(NO ₂)

Kontynuacja na następnej stronie

Tabela 7.1 – kontynuacja z poprzedniej strony

PCM	ONIOM-X 2 mery					interpretacja drgań
	PVA	PS	PMMA	PVA	PS	
1127.59	1127.45	1127.48	1129.96	1132.97	1127.41	*(NO ₂)
1122.29	1122.52	1122.78	1123.41	1122.95	1125.21	metyl
1115.41	1116.02	1115.85	1116.19	1116.95	1114.73	metyl, indolin
1097.27	1097.58	1097.04	1099.15	1094.82	1094.94	*(NO ₂)
1081.62	1082.06	1081.91	1081.54	1084.41	1079.21	*(NO ₂)/ ONIOM: chromen
1064.73	1065.04	1064.88	1065.68	1066.31	1064.65	*(NO ₂)/ ONIOM: metyl, indolin
1022.01	1022.69	1022.77	1023.91	1024.51	1021.91	metyl, indolin
1016.14	1016.27	1015.43	1016.72	1017.82	1017.47	metyl, indolin
				1016.69		metyl
976.36	976.59	977.40		980.51	982.33	*(NO ₂)
945.72	946.43	946.08	946.31	946.65	942.65	*(indolin)
		938.61		939.82	939.15	metyl/ ONIOM: PS - *(NO ₂), PMMA - metyl, chromen
929.68	929.08	928.72	929.63	929.36	930.57	indolin
920.14	920.71	920.62	920.23	921.82	929.25	chromen
915.07	915.81	915.49	918.15	915.04	910.77	*
906.14	906.57	906.39	908.59	909.64	905.39	*
835.42	836.02	836.00	839.45	844.29		*
				838.38	835.51	*
812.41	812.66	812.61	813.23	813.96	812.70	*
795.66	797.06	796.72	796.60	798.08	791.65	chromen, NO ₂
777.82	777.98	777.72	780.75	766.63	765.60	*
763.91	764.07	764.21				*
760.69	760.59	760.66	761.93	760.51	761.54	*
758.36	758.37	758.51	758.63	760.10	758.88	*
738.71	738.96	738.41	738.62	742.49	736.70	indolin
734.22	735.36	735.20	736.62	739.88	734.07	*
				720.27	716.09	*
679.25	679.60	679.65	680.72	679.49	677.80	*
					622.81	*(NO ₂)
					578.56	*(NO ₂)
	565.90	566.07	544.02	569.65	569.44	*
	543.17	543.61	516.79	545.36	561.05	*
516.11	516.58	516.66		520.39	519.36	*

Wyniki uzyskane obliczeniami w ramach modelu PCM są do siebie bardzo podobne, różnice zwykle nie przekraczają 1-2 cm⁻¹ niezależnie od formy spiropiranu. Podobne tendencje zaobserwowano dla wyników uzyskanych modelem ONIOM, choć ONIOM-X nieco bardziej odbiega od pozostałych metod rozpuszczalnikowych (przeciętnie 2-6 cm⁻¹).

Bardziej wnikliwa analiza ilościowa zostanie przeprowadzona dla drgań poszczególnych cząsteczek, stosując program *GaussView* [280], dla przykładowych obliczeń ONIOM oraz PCM. Jej wyniki zgromadzono w tab. 7.1 dla SP1 oraz tab. 7.2 dla MC1-TTT.

Interpretacja drgań dla cząsteczek w polimerach jest mniej szczegółowa, co wynikało z uogólnienia na większą liczbę cząsteczek. Jednakże wyniki są zgodne dla danej cząsteczki liczonej różnymi metodami oraz pomiędzy oboma izomerami SP1 w tych zakresach, w których występują tożsame składowe cząsteczek [np. ok. 3160 cm⁻¹ występują drgania pierścienia nitrobenzenu, ok. 1300-1130 cm⁻¹ drgają niemal całe cząsteczki (poza grupą nitrową oraz podstawnikiem karbonylowym), a ok. 3075-2950 cm⁻¹ występują drgania podstawników metylowych].

Tabela 7.2: Analiza drgań (wyrażonych w cm⁻¹) poszczególnych grup obecnych w cząsteczce MC1-TTT o grupie punktowej C_s umieszczonej w otoczeniu polimerów oparta na wizualizacji programem *GaussView* dla metody B3LYP/DB; opis drgań jak dla tab. 7.1. W tabeli zamieszczono drgania o intensywnościach przekraczających 1% maksymalnej intensywności odpowiednio drgań IR oraz Ramana.

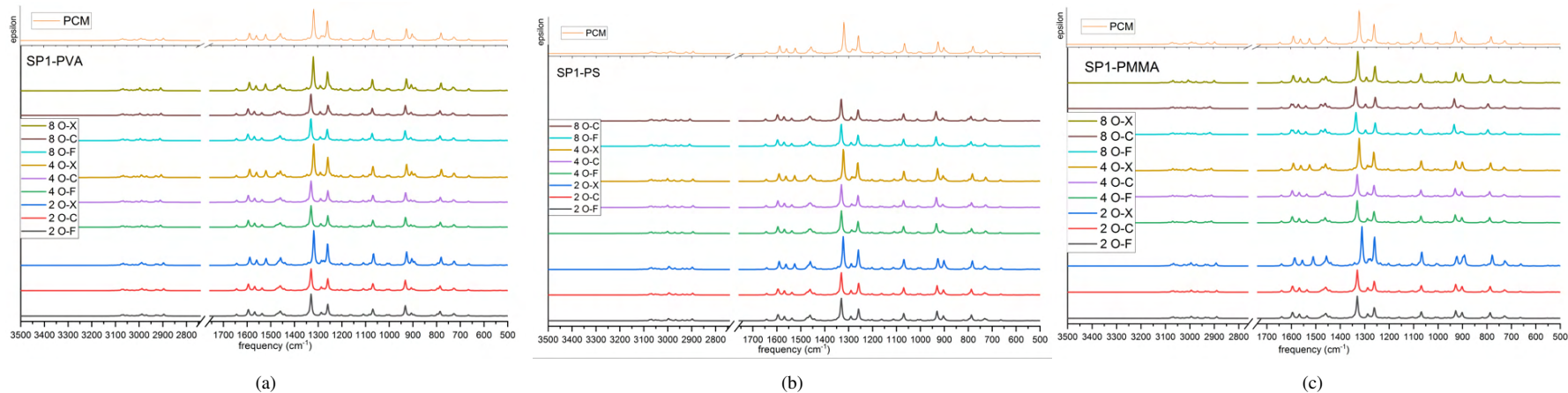
PCM	ONIOM-X 2 mery					interpretacja drgań
	PVA	PS	PMMA	PVA	PS	
3158.97	3158.55	3158.61	3159.77	3158.62	3161.86	nitrobenzen
3157.94		3157.25	3150.28	3148.95	3158.95	nitrobenzen
3150.87	3149.03	3149.32	3149.97	3147.54	3149.26	indolin
3146.80	3145.06	3145.33	3139.82	3139.45	3148.35	mostek/ ONIOM: indolin
					3138.68	indolin
3139.27	3138.63	3138.73	3133.37	3132.68	3134.30	indolin / ONIOM: nitrobenzen
3130.01	3130.61	3130.46	3131.76	3130.63	3131.61	mostek, nitrobenzen /ONIOM: mostek
3129.62	3127.63	3128.00	3128.43			mostek, nitrobenzen / ONIOM: indolin
3127.36	3126.48	3126.62		3127.80	3126.54	indolin
3121.15	3118.40	3118.83	3120.83	3119.34	3117.54	metyl
	3117.32	3117.48	3119.77	3118.96	3109.65	metyl
				3087.33	3079.83	metyl
3073.32	3073.30	3073.32		3068.54	3076.41	metyl

Kontynuacja na następnej stronie

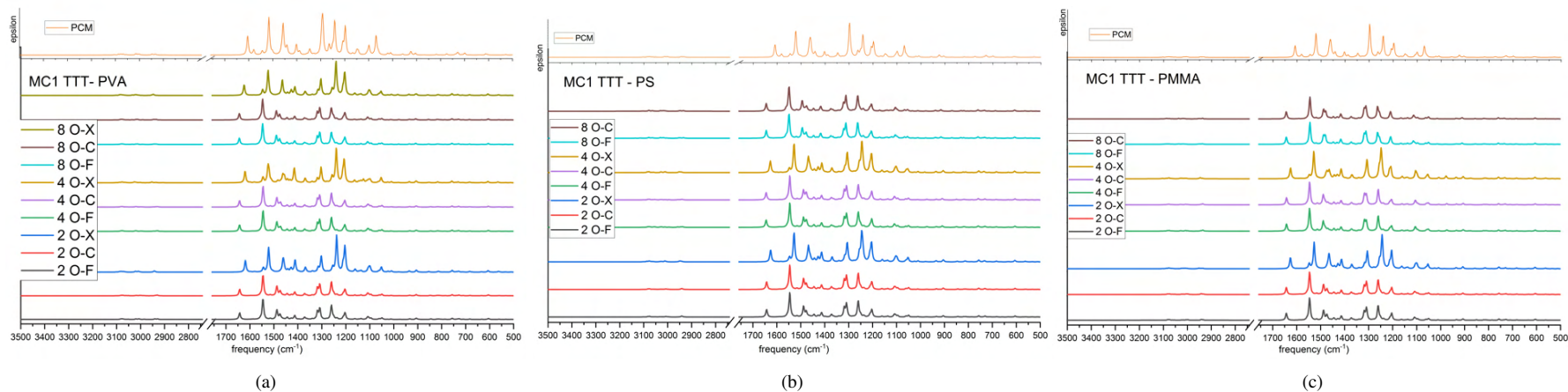
Tabela 7.2 – kontynuacja z poprzedniej strony

PCM	ONIOM-X 2 mery					interpretacja drgań	
	PVA	PS	PMMA	PVA	PS		PMMA
					3067.61	3063.81	metyl
3061.82	3056.90	3057.66	3061.95	3062.46			metyl
3057.81	3056.85	3057.05	3055.73		3055.81		metyl
			3004.13	3012.25	3012.86		metyl
3003.91	3000.49	3001.09	3000.03	3006.48	3002.15		metyl
2995.82	2995.37	2995.44	2993.79	3000.09	2994.06		metyl
1618.12	1620.72	1620.03	1618.96	1623.04	1622.78		*(NO ₂)
1612.86	1616.47	1616.14	1613.77	1617.91	1617.51		pierścienie
1603.16	1603.54	1603.48	1603.85	1604.57	1604.64		indolin
1589.65	1593.48	1592.86	1591.33	1596.21	1596.25		*(NO ₂ , metyl)
1550.64	1554.49	1553.90	1551.31	1556.25	1556.33		*(NO ₂ , metyl)
1524.59	1526.06	1525.81	1525.85	1528.31	1528.43		*(NO ₂)
1508.77	1513.26	1512.50	1525.27	1515.73	1515.62		*(CO)
			1509.81	1493.87	1493.72		*(CO)
1490.32	1490.91	1490.82	1490.87	1488.81	1487.88		indolin / ONIOM: indolin, metyl
1481.46	1482.68	1482.48	1482.53	1479.29	1487.48		indolin / ONIOM: indolin, metyl
	1477.27	1477.02		1476.26	1477.79		metyl / ONIOM: *(CO, NO ₂)
1469.41	1471.32	1471.01	1470.78	1474.66	1472.48		*(NO ₂)
1465.19	1465.72	1465.61	1468.35	1468.13	1467.40		indolin
			1466.02	1466.52			indolin
1454.76	1457.07	1456.55	1454.70	1458.94	1457.72		*(CO)
1432.76	1439.82	1438.82	1433.76	1442.41	1441.47		*(CO)
1427.72	1429.97	1429.72	1428.27	1431.98	1431.35		*(CO)
1388.87	1389.54	1389.44	1389.84	1390.41	1391.29		*(indolin, CO)
1380.31	1381.30	1381.14	1381.97	1381.13	1381.54		indolin
1351.71	1352.25	1352.17	1352.58	1353.85	1353.33		*(CO, NO ₂)
1332.93	1332.83	1332.86	1334.13	1334.29	1334.41		*(CO, NO ₂)
1304.54	1307.47	1307.02	1303.88	1309.35	1307.89		*(CO, metyl)
1297.65	1297.65	1297.64	1297.82	1298.94	1296.92		*(CO, NO ₂)
1277.89	1276.77	1276.97	1277.85	1277.29	1276.49		*(CO, NO ₂)
1261.78	1261.50	1261.56	1262.44	1261.42	1262.10		*(CO, NO ₂)
1250.24	1253.34	1252.79	1251.41	1255.28	1255.00		*(CO)
1229.08	1228.89	1228.91	1229.94	1229.84	1254.47		*(CO, NO ₂)
					1230.31		*(CO)
1210.43	1214.57	1213.96	1212.40	1217.17	1217.41		*(CO)
1176.51	1176.94	1176.87	1177.71	1177.26	1179.11		*(CO, NO ₂)
1164.29	1164.66	1164.61	1163.27	1163.99	1162.29		indolin
1155.33	1156.10	1156.00	1156.06	1157.19	1157.41		*(CO, NO ₂)
1126.83	1126.87	1126.87	1126.56	1127.94	1129.60		indolin, metyl
1122.25	1120.84	1121.06	1125.11	1125.33	1123.42		metyl, nitrobenzen
1119.10	1119.63	1119.56	1122.03	1121.42	1121.56		metyl, nitrobenzen, indolin
			1120.52	1118.77	1120.39		metyl, nitrobenzen, indolin
			1117.65		1116.80		*(CO, NO ₂)
1085.09	1084.75	1084.81	1085.78	1083.97	1083.51		nitrobenzen, metyl
1065.41	1065.50	1065.51	1065.48	1066.80	1066.97		nitrobenzen, mostek
1043.06	1044.11	1043.82	1043.99		1044.65		indolin / ONIOM: *(nitrobenzen)
1024.05		1024.42	1023.88	1024.86	1022.35		indolin
955.88	955.50	955.56	956.29	956.15	956.42		nitrobenzen, metyl, mostek
921.27	921.37	921.35	922.10	921.10	923.37		indolin, metyl
	869.15	869.45		869.46	883.16		*(CO)
				826.80	838.68		*(CO)
					828.15		*(CO)
818.80	819.67	819.55	819.20	820.05	820.21		*(CO)
771.73	771.60	771.61	772.80	772.77	773.27		*(CO)
747.05	746.93	746.98	744.69	746.55	741.94		indolin
698.64	698.52	698.54	698.83	699.66	699.46		*(CO, metyl, NO ₂)
622.31	621.60	621.70	622.81	621.74	622.14		*(CO)
575.03	574.92	574.94	575.87	576.14	576.11		*(NO ₂)
544.89	544.66	544.67	546.81	547.67	548.16		indolin

Wyniki zostały zestawione z analizą drgań dla cząsteczek swobodnych (tab. 5.1). Drgania poszczególnych grup zostały podobnie zaklasyfikowane, a różnice ilościowe wynoszą ok. 3-10 cm⁻¹. Obliczenia dla polimerów dostarczyły od 3 drgań (PCM w PVA) do 16 drgań (ONIOM w PMMA) więcej niż uzyskano dla cząsteczek swobodnych, co wskazuje, że obecność polimerów wpłynęła na zwiększenie intensywności pasm nieaktywnych w przypadku cząsteczek w próżni. Należy pamiętać, iż drgania te nie są związane z powstawaniem oddziaływań spiropiran-polimer, gdyż warstwy obliczeniowe są od siebie odseparowane, a cząsteczki polimeru są w znaczącej odległości od cząsteczki spiropiranu. Tak więc nie można oczekiwać obecności wiązań wodorowych, a jedynie słabych oddziaływań (van der Waalsa) międzycząsteczkowych, bo cząsteczki tworzące obie warstwy w pewien sposób „widzą się” wzajemnie.



Rysunek 7.2: Zestawienie widm IR dla obu badanych modeli rozpuszczalnikowych (PCM i ONIOM) dla SP1 w otoczeniu: (a) – PVA; (b) – PS; (c) – PMMA.

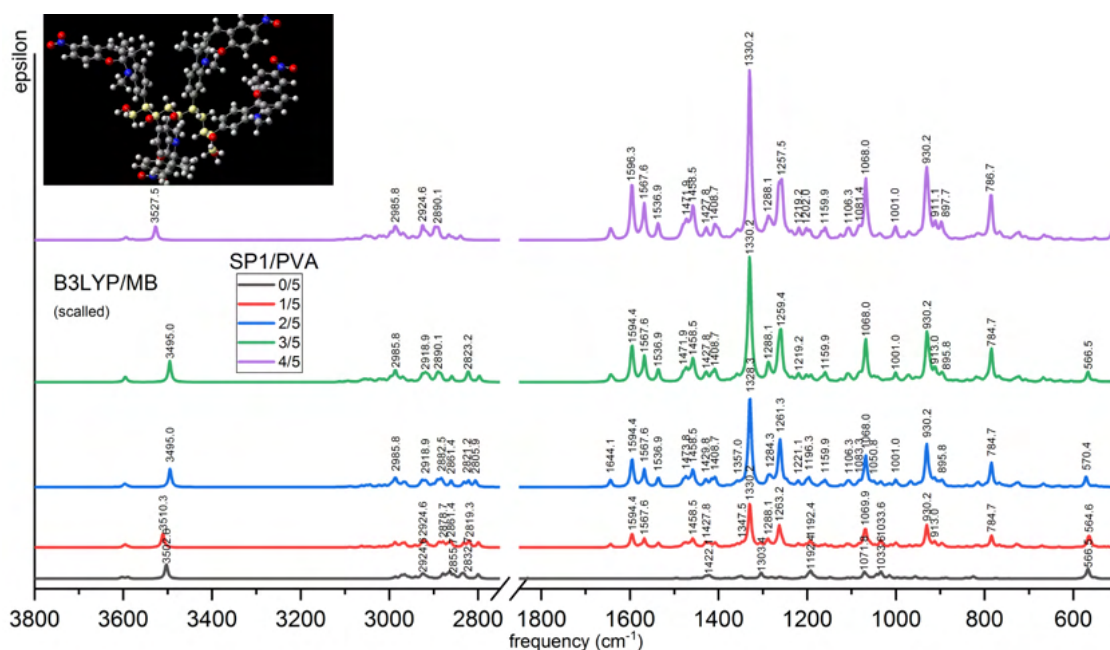


Rysunek 7.3: Zestawienie widm IR dla obu badanych modeli rozpuszczalnikowych (PCM i ONIOM) dla MC1 w postaci izomeru TTT w otoczeniu: (a) – PVA; (b) – PS; (c) – PMMA.

7.3.1 Zestawienie z danymi empirycznymi

Porównując wartości z tab. 5.1 z danymi zawartymi w tab. 3.1, widać, że wyniki przeciętnie różnią się o ok. $3\text{--}15\text{ cm}^{-1}$, a interpretacja drgań jest tożsama dla obliczeń i eksperymentu, z tym, iż w przypadku obliczeń wartości są wyższe o ok. $25\text{--}70\text{ cm}^{-1}$ w zakresie od ok. 3150 cm^{-1} do 1300 cm^{-1} , co oznacza maksymalny błąd dopasowania poniżej 2.5% , który maleje wraz ze zmniejszaniem się wartości liczb falowych dla kolejnym położeniu pików. Tak więc można uznać, że szczegółowy opis widm IR przeprowadzony dla proszków SP (na str. 63) ma zastosowanie również dla wyników otrzymanych w wyniku symulacji.

Warto także odnieść się do rezultatów uzyskanych dla innych spiropiranów. Wygląd widm IR dla analogicznych (choć bardziej rozbudowanych) spiropiranów [283, 259] jest podobny do widm uzyskanych dla SP1 i SP2 – dużo ostrych pików o dużych intensywnościach w zakresie ok. $1700\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ oraz szerokie niskie pasmo ok. 3000 cm^{-1} . Również eksperymentalne widmo Ramana dla zdecydowanie bardziej złożonego strukturalnie spiropiranu [259] jest zbliżone wizualnie, choć uzyskano różne położenia pików o maksymalnej intensywności (w cytowanej pracy maksimum pojawiło się ok. 1600 cm^{-1}). W [102] przedstawiono widma IR dla spiropiranu (niemal tożsamego z SP1, ale pozbawionego podstawnika nitrowego) oraz PMMA, których postać i interpretacja drgań jest zgodna z przedstawionymi w niniejszej pracy. W [104] również przedstawiono widma IR dla spiropiranu oraz merocyjaniny, a także wskazano drgania odróżniające obie formy, tzn. drgania atomu spiro (ok. 933 cm^{-1}), C-O-C w SP ($1246, 1075\text{ cm}^{-1}$), C=O w merocyjaninie (1708 cm^{-1}) – w przypadku wykonanych pomiarów dla SP1 i SP2 nie otrzymano pików w powyższych zakresach (poza 933 cm^{-1}) eksperymentalnie, a interpretacja wyników symulacji wskazała na drgania innych części cząsteczki (na ogół większej liczby jednoczesnych drgań aniżeli drgań pojedynczej grupy funkcyjnej) – jedynie nie udało się odtworzyć drgań charakterystycznych merocyjaniny.



Rysunek 7.4: Widma IR wygenerowane dla łańcucha polimerowego złożonego z pięciu merów PVA w zależności od liczby cząsteczek spiropiranu SP1 przyłączonych do niego. Miejscem przyłączenia jest pierścień benzenu indolinu. Jako inset wstawiono zoptymalizowaną strukturę takiego łańcucha polimerowego (łańcuch główny zaznaczony żółtym podświetleniem atomów węgla) z czterema cząsteczkami spiropiranu.

W literaturze można znaleźć widma IR dla folii polimerowych, np. w [102] przedstawiono widmo IR dla spiropiranu znajdującego się w matrycy z PMMA w zestawieniu do czystej matrycy z PMMA (Fig. 4 wspomnianej pracy) – wyniki są analogiczne do uzyskanych w niniejszej pracy, tzn.

widmo jest zdominowane przez polimer, trudno dostrzec pasma charakterystyczne dla spiropiranu. We wspomnianej pracy przebadano również wpływ stężenia spiropiranu na uzyskiwane widma (tym razem w innym ośrodku) i wykazano, że powyżej 2% stężenia spiropiranu ujawniają się niewielkie pasma ok. 1337-, 1485-, 1515-, 1562- oraz 1580 cm^{-1} . Patrząc na rys. 3.24, faktycznie można doszukiwać się pików dla spiropiranu ok. 1360-, 1500-, 1670 cm^{-1} , choć ich intensywności są tak niewielkie, że nie zdecydowano się na ich interpretację w niniejszej pracy. Ponadto w [102] zauważono, że możliwe są przesunięcia w położeniach pików spowodowane polarnością rozpuszczalnika oraz efektami podłoża polimerowego.

Ilustracją powyższego wywodu może być rys. 7.4, na którym przedstawiono wyniki symulacji widm IR wykonanych metodą B3LYP/MB ze skalowaniem częstości czynnikiem skalującym (0.987) dla obliczeń łańcuchów polimerowych złożonych z pięciu merów PVA znajdujących się w próżni. Badano różne warianty liczb cząsteczek SP1 przyłączonych do łańcucha – czysty łańcuch bez SP (0/5), a także od jednej (1/5) do czterech (4/5) cząsteczek SP1 przyłączonych do niego pierścieniem benzenowym indolinu. W publikacjach można spotkać zarówno wskazania o przyłączeniu spiropiranu do matrycy za pomocą pierścienia benzenowego, jak również poprzez przyłączenie do indolu [5]. Najkorzystniej jest przyłączyć spiropiran do matrycy poprzez podstawnik [125], jednak w badanych spiropiranach nie ma podstawników, przez które cząsteczka mogłaby stworzyć wiązanie z polimerem, więc ten wariant nie będzie rozważany.

Umieszczenie pojedynczej cząsteczki spiropiranu (i kolejnych) spowodowało pojawienie się dodatkowych pików, których nie było na widmie IR czystego polimeru. Położenia tych nowych pików są tożsame z położeniami pików wskazanymi podczas opisu widm IR spiropiranu SP1 dla modelu SCRF¹: tzn. przy ok. 785 cm^{-1} (764 cm^{-1}), 900 cm^{-1} (917 cm^{-1}), 930 cm^{-1} (928 cm^{-1}), 1160 cm^{-1} (1138 cm^{-1}), 1220 cm^{-1} (1221 cm^{-1}), 1260 cm^{-1} (1263 cm^{-1}), 1280 cm^{-1} (1276 cm^{-1}), 1330 cm^{-1} (1330 cm^{-1}), 1410 cm^{-1} (1436 cm^{-1}), 1470-1460 cm^{-1} (1472-1464 cm^{-1}), 1536 cm^{-1} (1524 cm^{-1}), 1590-1570 cm^{-1} (1578 cm^{-1}), 1644 cm^{-1} (1662-1611 cm^{-1}). Ich intensywność rosła wraz z liczbą dodanych cząsteczek spiropiranu, co jest zgodne z oczekiwaniami. Niektóre piki uległy przesunięciu nawet o ok. 20 cm^{-1} , co można utożsamiać z oddziaływaniem cząsteczek spiropiranu z łańcuchem polimerowym, ale także między sobą (ze względu na stosunkowo niewielkie odległości pomiędzy nimi). Nie pojawiły się piki, które ujawniły się podczas pomiarów dla folii eksperymentalnych (2180, 1940 cm^{-1} dla PVA).

Oczywiście należy mieć na uwadze, że sytuacja modelowa nie odpowiada rzeczywistości. Łańcuchy polimerowe są znacznie bardziej złożone, jeśli chodzi o budowę i mogą się wzajemnie stabilizować oddziaływaniami drugorzędowymi. Ponadto spiropirany przyłączone do łańcucha mogą być przyłączane różnymi fragmentami cząsteczki, a część z nich może występować w formie merocyjaniny. Każdy z tych aspektów ma wpływ na finalny wygląd widma, stąd możliwe pewne różnice w położeniach i intensywnościach zasymulowanych pików względem danych empirycznych.

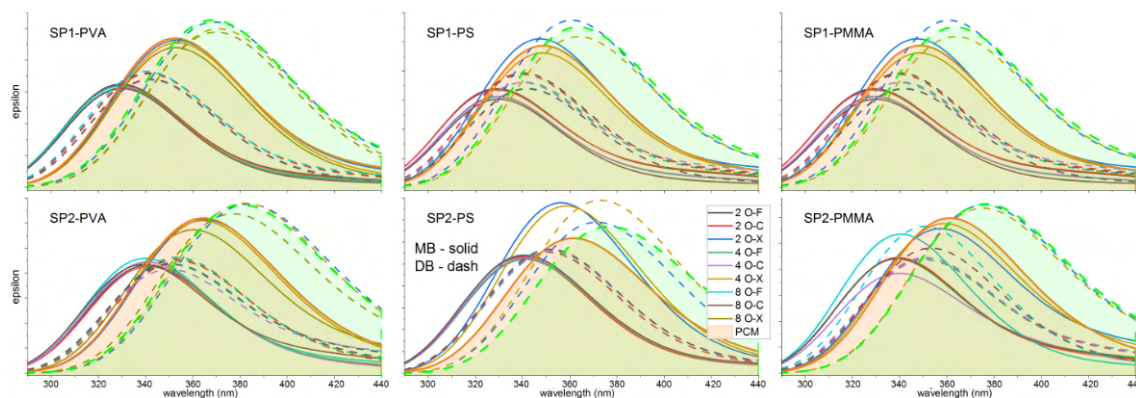
Należy jednak zauważyć, że przy małym stężeniu spiropiranu w stosunku do matrycy polimerowej, piki charakterystyczne dla spiropiranu mają niewielkie intensywności, wobec czego, przy dużym stężeniu matrycy w odniesieniu do spiropiranu (bądź innego związku chemicznego w niej rozproszonego), znacznie trudniej znaleźć piki, które powinny być na tyle intensywne, aby je łatwo zidentyfikować – np. pik 1330 cm^{-1} , który dla swobodnej cząsteczki (oraz przypadku 4/5) spiropiranu ma największą intensywność, a dla spiropiranu stanowiącego 20% matrycy jest niemal nieodróżnialny od pozostałych pików. Wyniki te mogą zatem pomóc w zrozumieniu widm empirycznych IR, dla których intensywności pików są na tyle duże, że trudno wyodrębnić poszczególne grupy drgań charakterystycznych.

¹(podane w nawiasie obok danego pików)

7.4 Widma UV-Vis

Wyniki symulacji widm absorpcyjnych są poprawne dla obu testowanych modeli. Pasma absorpcji wygenerowane dla badanych metod i baz funkcyjnych zgadzają się z danymi literaturowymi [4]: dla zamkniętej formy spiropiranu absorpcja następuje na granicy UV/Vis, a dla merocyjaniny pojawia się dodatkowe pasmo w zakresie widzialnym. Warto zwrócić uwagę, że wygląd widm dla merocyjanin obliczonych metodą SCRF jest taki sam, natomiast dla ONIOM występują różnice we wzajemnych intensywnościach obu pasm – widma MC1 różnią się wyraźnie od widm MC2 (czego jednak nie dało by się stwierdzić *ad hoc* na podstawie widma absorpcyjnego, gdyż wzajemne relacje pomiędzy pasmami są zależne od stężenia spiropiranu oraz warunków, w jakich się znajduje [284]), natomiast trudno by było odróżnić widmo izomeru TTC od widma izomeru TTT niezależnie od wyboru metody obliczeń.

Wyniki porównania widm symulowanych i empirycznych dla folii polimerowych ze spiropiranami są spójne: we wszystkich badanych polimerach spiropiran występuje głównie jako zamknięta forma, jedynie dla SP2 w PS oba modele rozpuszczalnikowe wskazały, że dodatkowe pasmo absorpcji widoczne w zakresie widzialnym widma pochodzi od izomeru TTT merocyjaniny.



Rysunek 7.5: Zestawienie widm TD dla obu badanych modeli. Obliczenia dla MB zaznaczono linią ciągłą, a DB linią przerywaną. Widma TD wyliczone modelem SCRF przedstawiono jako krzywe z wypełnieniem: pomarańczowym dla MB, zielonym dla DB.

Na rys. 7.5 zestawiono wyniki symulacji widm TD dla spiropiranów zamkniętych dla każdej z badanych matryc wyliczonych za pomocą B3LYP w obu bazach funkcyjnych. Widma dla SP1 i SP2 są względem siebie lekko przesunięte (efekt batochromowy dla SP2 wynoszący ok. 20 nm), co najprawdopodobniej wynika z obecności grupy metoksylowej. W literaturze znane są prace, w których badano wpływ podstawnika (w tym podstawnika metoksylowego [285]) na położenie pasma absorpcji merocyjaniny [285, 286]: maksima absorpcji w świetle widzialnym mogą się różnić o ponad 200 nm, tak więc poczynione założenie wydaje się być prawdopodobnym wytłumaczeniem.

Dla PVA oraz PMMA intensywności oraz położenia maksimów pasm absorpcji dla modelu PCM są porównywalne z wynikami obliczeń wykonanych O-X, z tym iż zgodność ta jest większa dla PVA – dla PMMA obliczenia dla SP1 dla 2 O-X osiągają większą intensywność absorpcji; podobnie zachowują się widma TD dla SP1 w PS. Z kolei widma SP2 w PS prezentują odmienne relacje niż pozostałe przypadki: obliczenia PCM dają pasmo absorpcji przesunięte w stronę dłuższych fal niż uzyskano dla O-X, a ich intensywność jest mniejsza. Użycie DB każdorazowo powoduje efekt batochromowy o ok. 20 nm, a intensywność pasma jest nieco większa niż dla MB. A zatem można wysnuć wniosek, że obliczenia PCM są porównywalne z obliczeniami 2-O-X (za wyjątkiem SP2 w PS liczonego MB, gdzie uzyskano stan pośredni pomiędzy O-X a mniej złożonymi metodami obliczeń), a rozbudowanie bazy funkcyjnej sprzyja przesunięciu maksimum absorpcji o ok. 20 nm w stronę dłuższych fal.

Obliczenia a stan faktyczny

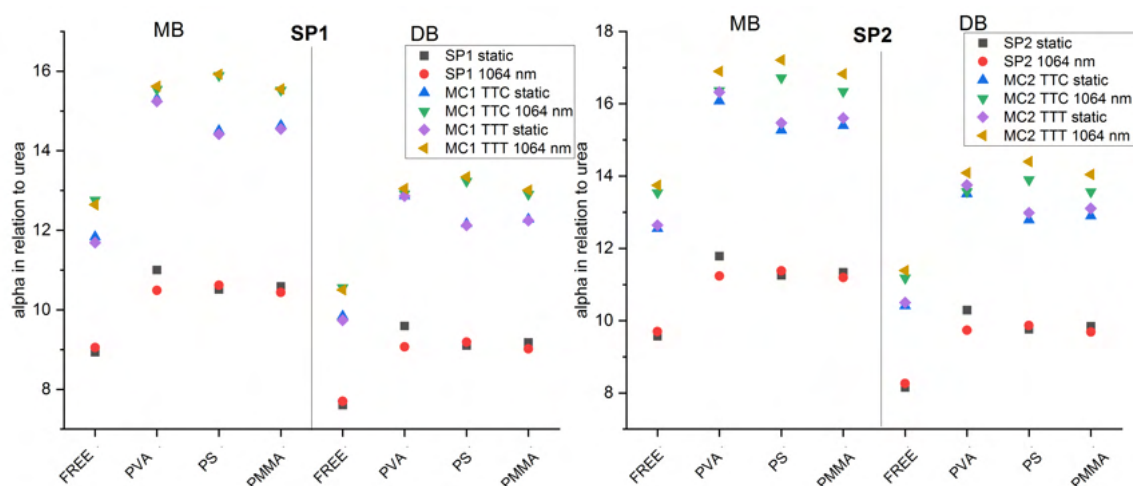
Uzyskane z obliczeń wartości położenia maksimum absorpcji znajdują się najbliżej wartości eksperymentalnych dla folii w PVA (SP1 w PVA ok. 359 nm) w przypadku 2 i 4 merów PVA liczonych MB oraz obliczeń PCM w tej bazie funkcyjnej. Natomiast dla SP2 w PVA (wartość eksperymentalna 350-360 nm) tendencje były podobne (obliczenia O-X nie sprawdziły się), ale nastąpiła zmiana bazy funkcyjnej – lepiej sprawdziła się DB.

W przypadku matrycy z polistyrenu dla SP1 najbliższe wartości eksperymentalnej (ok. 312 nm) wartości uzyskano dla SP1 liczonego MB dla metod rozpuszczalnikowych o niższym stopniu złożoności; PCM oraz obliczenia O-X (a także obliczenia wykonane DB) spowodowały przesunięcie batochromowe. Identyczny trend (wartość eksperymentalna 324 nm) powstał dla SP2 w tej matrycy oraz SP1 w matrycy z PMMA (wartość eksperymentalna to 335 nm; jedynie dla stosunku 1:4 nie znaleziono dopasowania, gdyż maksimum absorpcji pojawiło się dla 393 nm). Natomiast dla SP2 w PMMA (wartość empiryczna: 356 nm) tendencje są podobne, ale przy użyciu DB.

W [287] wykonano pomiar widma UV-Vis dla spiropiranu w matrycy z PMMA w postaci cienkiej warstwy otrzymanej metodą spin-coatingu. Maksima absorpcji dla merocyjaniny (tożsamej z badaną tutaj) są niemal idealnie zgodne z uzyskanymi w niniejszej pracy, choć intensywność absorpcji w świetle widzialnym dla cienkiej warstwy była większa; nie wiadomo jednak, w jakich warunkach odbywały się pomiary.

7.5 Właściwości NLO

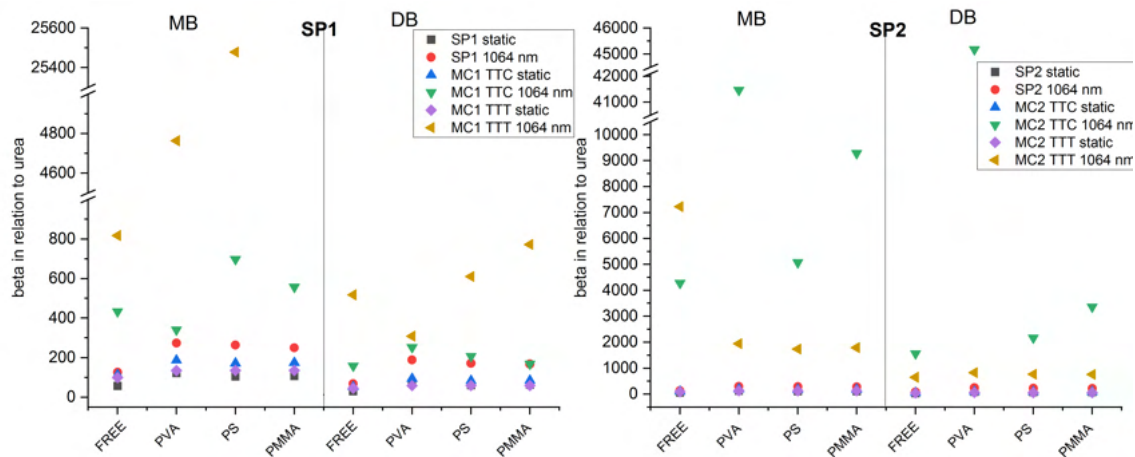
Porównania pomiędzy otrzymanymi drogą obliczeń właściwościami NLO zostaną wykonane tylko dla przypadku statycznego oraz dla przypadku dynamicznego po zastosowaniu fali wzbudzającej o długości 1064 nm w celu ułatwienia ich analizy oraz późniejszego ich zestawienia z danymi empirycznymi.



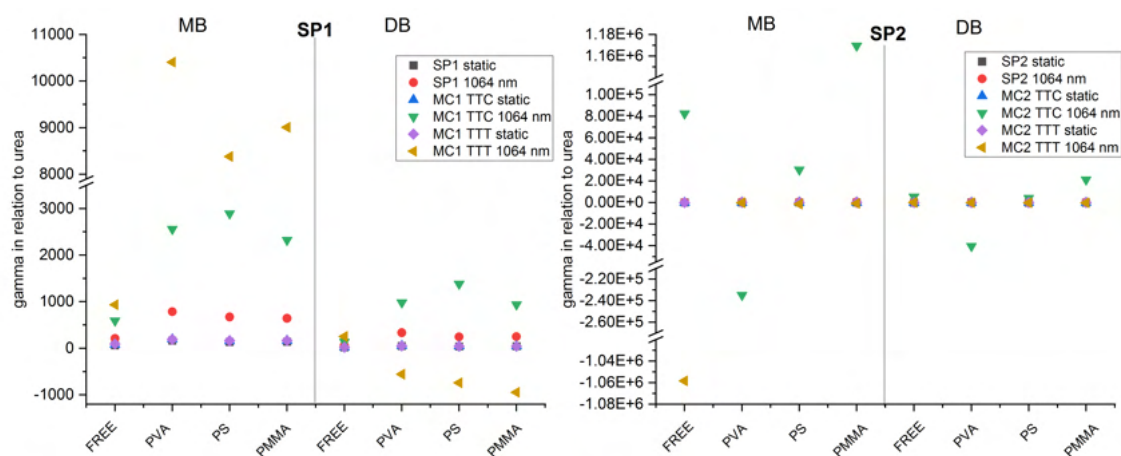
Rysunek 7.6: Wyniki obliczeń tensorów polaryzowalności α dla badanych cząsteczek liczonych modelem SCRF jako przypadek statyczny i dynamiczny dla 1064 nm.

Wyliczone wartości tensorów polaryzowalności α różnią się nieznacznie w zależności od wyboru modelu rozpuszczalnikowego, osiągając maksymalnie ok. 16-18 krotnie większe wartości niż dla cząsteczki mocznika. W przypadku obliczeń modelem SCRF (rys. 7.6) obliczenia DB powodowały uzyskiwanie niższych wartości o ok. 10%. Najwyższy sygnał zgodnie z tym modelem powinna generować MC o izomerze TTT, a spośród obu cząsteczek spiropiranów SP2; maksymalne wartości każdorazowo uzyskano dla polimerów, co sugeruje, że obecność SP w materiale kompozytowym powinno polepszać generowane efekty NLO; obliczenia prognozują, że najsłabszy sygnał

powinien zapewniać PVA, a najwyższy PS. Podobna sytuacja występuje dla modelu ONIOM, choć wyjątek stanowi zamknięta forma SP1, dla której użycie DB spowodowało uzyskanie wyższych wartości α , a różnice wynoszą niemal 20%. Trudniej dostrzec także różnicę pomiędzy izomerami MC – wartości są na porównywalnym poziomie. Najniższe wartości zwykle otrzymano dla PMMA (DB), a najwyższe zwykle dla PS (MB). Dla obliczeń SCRF nie odnotowano tendencji, jeśli chodzi o przypadek statyczny lub dynamiczny, natomiast dla ONIOM dla SP wyższe wartości otrzymano dla przypadku statycznego, a dla MC dla fali wzbudzającej 1064 nm.



Rysunek 7.7: Wyniki obliczeń tensorów hiperpolarizowalności β dla badanych cząsteczek liczonych modelem SCRF jako przypadek statyczny i dynamiczny dla 1064 nm.



Rysunek 7.8: Wyniki obliczeń tensorów hiperpolarizowalności γ dla badanych cząsteczek liczonych modelem SCRF jako przypadek statyczny i dynamiczny dla 1064 nm.

Tensory hiperpolarizowalności pierwszego rzędu β dla SCRF (rys. 7.7) osiągają wyższe wartości dla SP2, a zwłaszcza dla MC2 (TTT dla SP1, a TTC dla SP2). Najslabsze efekty NLO powinny generować formy zamknięte SP. Różnice między MB a DB są znacznie większe niż dla α , użycie DB dla SP1 powoduje spadek uzyskiwanych wartości, natomiast dla SP2 obliczenia MB spowodowały powstanie znacząco większej wartości β dla PVA niż dla DB. Przypadek dynamiczny dostarczył większych wartości β . Obliczenia modelem ONIOM wskazały, że najwyższe wartości otrzymano dla MC2-TTT. Tak jak dotychczas, wyższe wartości uzyskano dla SP2 niż SP1 oraz MB niż DB. Dla obu modeli nie można wskazać, który polimer powodował powstanie najsilniejszego sygnału NLO, wyniki zależą od cząsteczki i przypadku obliczeniowego, ale zwykle dla modelu SCRF najwyższy sygnał generuje PMMA (DB), a dla MB dla SP1 PS, a dla SP2 PVA; dla modelu

ONIOM najwyższy sygnał zazwyczaj zapewnia PS (MB), a PMMA daje wyższe wartości niż PVA.

Wyliczone wartości tensorów hiperpolaryzowalności drugiego rzędu γ dla modelu SCRF dają jakościowo podobne rezultaty jak β : SP2 jest bardziej aktywna nieliniowo optycznie niż SP1, DB skutkuje wskazaniem mniejszych efektów NLO, dla SP1 najwyższe wartości uzyskano dla izomeru TTT dla MB, a dla SP2 (oraz SP1 liczonego DB) dla TTC. Obliczenia ONIOM na ogół są zgodne z wynikami dla SCRF; w jednym przypadku (MC2-TTC) DB daje wyższą wartość niż MB, a MC2-TTT wykazuje największą odpowiedź NLO. Tak jak dotychczas, dla modelu SCRF cząsteczka w otoczeniu polimeru generuje wyższą odpowiedź NLO niż cząsteczka swobodna. Dla obu modeli trudno ustalić, który polimer najbardziej sprzyja generowaniu najwyższego sygnału – wyniki silnie zależą od wyboru cząsteczki i bazy funkcyjnej.

Uzyskane rezultaty potwierdzają, iż merocyjaniny są na ogół dość podatne na polarność środowiska [238] – rodzaj polimeru zdefiniowanego w modelu SCRF mają istotny wpływ na otrzymywane wartości badanych tensorów. Przeprowadzone obliczenia nie mogą potwierdzić doniesień Balasubramanian i in. [242], że efekty rozpuszczalnikowe są lepiej widoczne, gdy stosuje się większą bazę funkcyjną.

Porównaniu z danymi empirycznymi nie zostaną poddane dane ilościowe uzyskane z obliczeń, a jedynie jakościowe relacje pomiędzy cząsteczkami i polimerami. Wiadomym jest, że intensywność SHG jest proporcjonalna do kwadratu modułu podatności nieliniowej drugiego rzędu, która z kolei jest powiązana z hiperpolaryzowalnościami cząsteczek [6]. Jednakże ze względu na dużą rozpiętość uzyskiwanych wyników oraz ich ścisłą zależność od wyboru metody obliczeń, przeliczenia te byłyby mało wiarygodne.

Stan faktyczny

Efekty NLO są generowane przez badane folie polimerowe, jak również przez proszki obu spiropiranów oraz ich roztwory o różnej polarności rozpuszczalnika. Badania wykazały, że dla proszków wyższy sygnał uzyskano dla SP1. Również dla części folii wyższy sygnał zarejestrowano dla SP1, tzn. w PVA oraz w PMMA (gdy użyto THF). Natomiast dla folii w PS oraz folii w PMMA po zastosowaniu niepolarnego rozpuszczalnika lepsze efekty NLO uzyskano dla SP2 (najlepsze wyniki dla średniego stężenia). Najwyższy sygnał generowania harmonicznym (zarówno SHG, jak i THG) zarejestrowano dla SP1 w PMMA. Rezultaty te wskazują, że obecność dodatkowego podstawnika elektronoakceptorowego (grupy metoksyłowej) sprzyja stabilizacji w środowisku raczej niepolarnym.

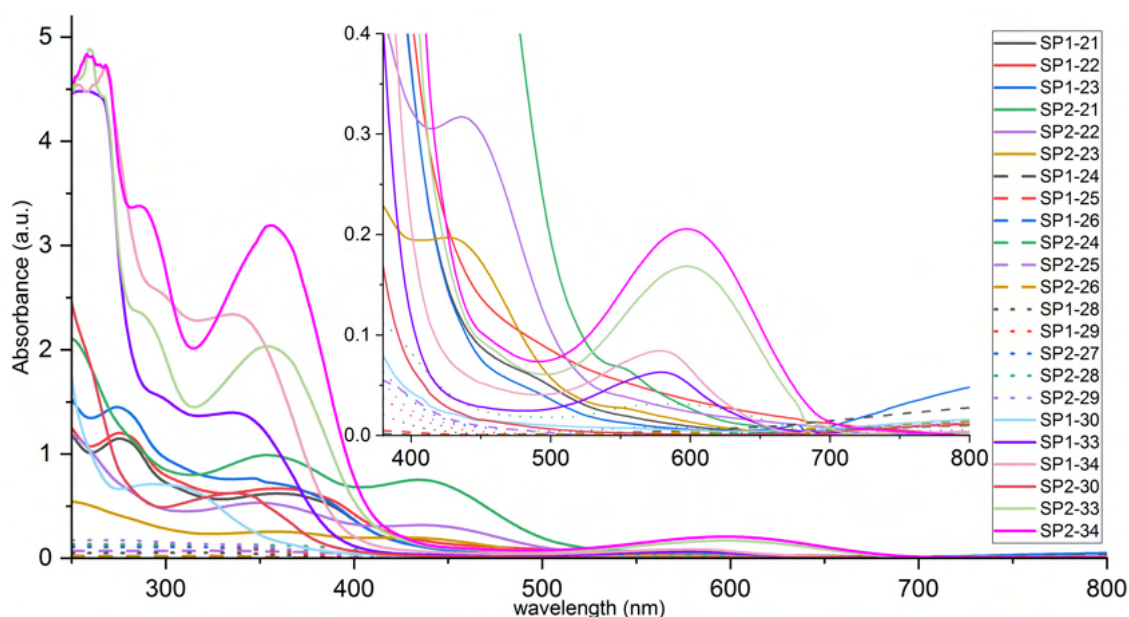
Wyniki te nie są zgodne z przewidywaniami teoretycznymi dla PVA i PMMA, jeśli chodzi o wybór spiropiranu bardziej aktywnego pod względem właściwości NLO, a także stoją w sprzeczności z danymi literaturowymi: iż obecność grup metoksyłowych znacząco poprawia liniowe i nieliniowe właściwości optyczne chromoforów w stosunku do cząsteczek niepodstawionych [288, 289]. Istotne znaczenie może mieć jednak miejsce podstawienia tej grupy w pierścieniu benzenowym – badania teoretyczne analizujące wpływ położenia i liczby podstawników metoksyłowych na właściwości NLO chalkonów [290] wykazały, że pozycja para powoduje zwiększenie β ponad dwukrotnie w stosunku do pozycji orto i meta; w pracy tej nie badano relacji pomiędzy obecnością podstawnika a pierścieniem niepodstawionym, stąd trudno jest się odnieść do tych rezultatów.

7.6 Porównanie wyników dla folii polimerowych

7.6.1 Wybór rozpuszczalnika: THF a toluen

Jak już zostało wspomniane przy okazji opisu rezultatów pomiarów właściwości NLO, istotny wpływ na właściwości wytworzonych materiałów ma wybór rozpuszczalnika. W niniejszym paragrafie zostanie prześlędzony wpływ rozpuszczalnika na pozostałe właściwości wytworzonych folii. Analiza zostanie przeprowadzona w oparciu o folie PS i PMMA, gdyż dla tych dwóch polimerów możliwe było testowanie różnych rozpuszczalników do tworzenia folii polimerowych.

Dla PMMA THF okazał się lepszym wyborem, jeśli chodzi o maksymalizację efektów NLO. W przypadku widm IR dla PS i PMMA nie zaobserwowano istotnych różnic w wyglądzie widm w zależności od użytego rozpuszczalnika; zmieniały się jedynie intensywności pasm, lecz ich położenia nie ulegały istotnym zmianom, co szczególnie dobrze widać dla SP1. Natomiast dla PMMA zmiana również dotyczy jedynie SP1, gdyż maksimum absorpcji zostało przesunięte – użycie toluenu spowodowało przesunięcie w stronę dłuższych fal. Wyniki pomiarów UV-Vis dla wszystkich folii ze spiropiranami zestawiono na rys. 7.9. Na podstawie wyników dla PS widać, że użycie toluenu powoduje powstanie bardziej intensywnego pasma absorpcji w UV niż wykorzystanie do tego celu THF. Widoczne zmiany zaobserwowano w kolorze folii. Dla THF folie są żółte, ewentualnie lekko różowe (SP1 w PMMA); natomiast dla toluenu folie są fioletowe (SP1) i niebieskie (SP2) niezależnie od wyboru polimeru.



Rysunek 7.9: Zestawienie wszystkich eksperymentalnych widm UV-Vis dla folii ze spiropiranami.

Zmiany zaobserwowano także, porównując wyniki pomiarów DSC. Bardziej kompleksowa analiza jest możliwa dla PS, gdyż więcej próbek poddano badaniom. Jeśli chodzi o temperaturę przejścia szklistego, widać istotną zmianę dla PS w przypadku SP1 dla średniego stężenia – dla toluenu jest o ponad 35°C niższa niż dla THF. Pozostałe próbki różnią się przeciętnie o 10°C , zawsze toluen daje niższe temperatury przejścia szklistego niż THF. Natomiast jeśli chodzi o pasmo egzotermiczne prowadzące do rozkładu, zwykle pojawia się ono dla THF w wyższej temperaturze – jedynie dla stos. 1:2 dla obu spiropiranów zaobserwowano nieznacznie wyższe temperatury przy wykorzystaniu toluenu. Największą różnicę odnotowano dla stos. 1:8 – ponad 35°C . Dla PMMA zbadano jedynie stos. 1:4; wyższe temperatury dla obu procesów odnotowano dla toluenu. Różnice są istotne – dla przejścia szklistego ponad 40°C , a dla procesu prowadzącego do rozkładu 20°C .

W zdecydowanej większości rozważanych aspektów i właściwości, preferencyjny wybór – niezależnie od badanego polimeru – powinien stanowić rozpuszczalnik niepolarny, natomiast w przypadku właściwości NLO rozpuszczalnik polarny okazał się lepszym wyborem, przynajmniej jeśli chodzi o zastosowanie dla polimeru (słabo) polarnego – PMMA. Gdyby pod uwagę brać jedynie czyste roztwory spiropiranów (tzn. bez udziału matrycy polimerowej), wyższy sygnał NLO dla rozcieńczonych roztworów otrzymano dla toluenu.

7.6.2 Wybór polimeru, spiropiranu i ich wzajemnego stężenia

Na wybór polimeru nie będzie miała wpływu morfologia próbek, gdyż pomiary SEM w sposób wiarygodny wykonano tylko dla PVA, gdyż pozostałe polimery ulegały miejscowemu topieniu, a kolor i faktura próbki mają znaczenie w konkretnych aplikacjach, stąd nie można dokonać obiektywnego wyboru.

Na podstawie pomiarów DSC można wskazać, że próbką, która najszybciej ulegała zmianom termicznym, jest SP1 o stos. molowym 1:4 niezależnie od wyboru polimeru (w PS dla toluenu, a w PMMA dla THF) – przejście szkliste w temperaturze 75°C. Jej przeciwieństwem jest SP1 o identycznym stosunku molowym w PMMA (przy wykorzystaniu toluenu), która przejście szkliste miała w 117°C. W przypadku PVA najpóźniej przejście szkliste pojawia się dla największego stężenia spiropiranów, natomiast dla PS wynik zależy od użytego rozpuszczalnika: dla THF najpóźniej dla średniego stężenia, a dla toluenu wynik zależy od spiropiranu (SP1 dla największego stężenia, a dla SP2 dla najmniejszego stężenia – podobnie jest dla PMMA w toluenie).

$$\text{PVA} < \text{PS} < \text{PMMA}$$

Z kolei biorąc pod uwagę rozkład termiczny folii, najwcześniej jest on zapoczątkowany dla SP2 o stos. 1:4 w PS(THF) – 249°C – a najpóźniej dla SP1 o tożsamym stężeniu w PVA – 347°C. Dla PVA i PMMA stabilność rośnie ze spadkiem stężenia spiropiranu, natomiast dla PS wyniki zależą od wyboru rozpuszczalnika i spiropiranu, więc trudno wskazać tendencje, choć największą stabilność uzyskały większe stężenia spiropiranów.

$$\text{PS} < \text{PMMA} < \text{PVA}$$

Korzystając z rys. 7.9, łatwo można zauważyć, że w pomiarach UV-Vis dla folii, najwyższe pasma w zakresie widzialnym odnotowano dla matrycy z PMMA, a także dla SP2 w PVA; generalnie wyższe pasma odnotowano dla SP2 niż SP1, co by potwierdzało, iż grupa metoksylova wzmacnia sprzężenie układu [291], ułatwiając przejście do formy merocyjaniny. Zdecydowanie najślabszą absorpcję wykazały folie w PS.

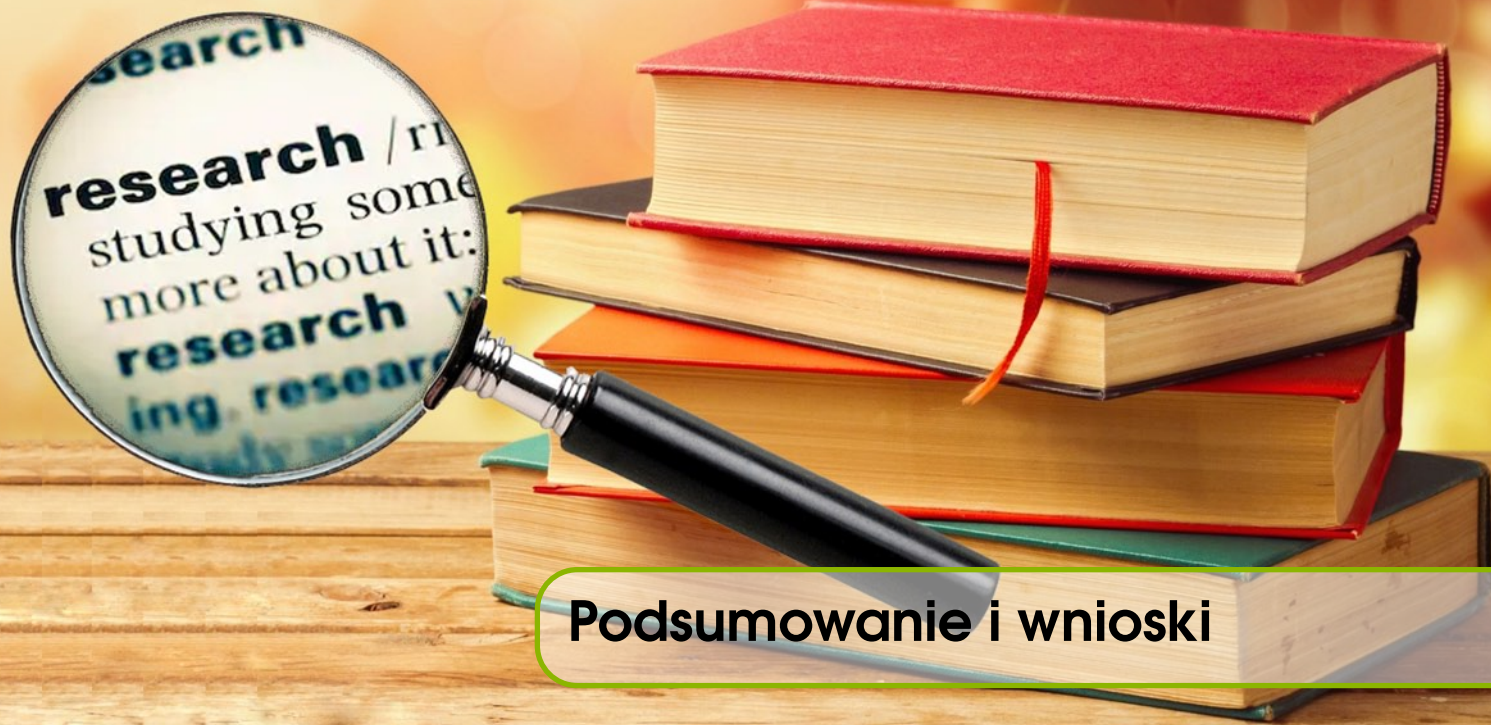
Wyniki pomiarów właściwości NLO wskazały, że najwyższe wartości sygnałów wyższych harmonicznych uzyskano dla PMMA, a najmniejsze dla PVA. W zdecydowanej większości przypadków najwyższe wartości otrzymano dla stos. molowego 1:4. Jedynie dla SP1 w PS najwyższe wartości pojawiły się dla 1:8/1:2 (SHG/THG). W czterech na sześć przypadków (SHG i THG dla trzech polimerów) wyższe wartości uzyskano dla SP1 – SP2 osiągał wyższe wartości tylko dla matrycy z PS.

$$\text{PVA} < \text{PS} < \text{PMMA}$$

Zaś porównując czyste proszki oraz folie polimerowe ze spiropiranem można zauważyć, że w przypadku proszków maksymalne osiągnięte wartości sygnału generowanych harmonicznych są na podobnym poziomie dla SHG i THG dla obu spiropiranów, tzn. SP1 generuje wyższy sygnał (dla SHG o ok. 0.3 V, a dla THG różnice wynoszą mniej niż 0.1 V). Umieszczenie spiropiranów w matrycach polimerowych powoduje powstanie różnorodnych skutków: dla PS wyniki niemal się nie zmieniają – dla SHG następuje nieznaczne zwiększenie generowanego sygnału (o ok. 0.1 V), a dla THG obniżenie dla SP2 (o ok. 0.05 V) – z kolei pozostałe dwie matryce powodują dość istotne zmiany sygnału odpowiedzi NLO: PVA zdecydowanie pogarsza właściwości NLO, jeśli chodzi o generowanie drugiej harmonicznej (dla SP1 dwukrotnie, a dla SP2 czterokrotnie), a PMMA polepsza generowanie drugorzędowych efektów NLO o 0.4 V; w przypadku generowania trzeciej harmonicznej dla PVA spadek generowanego sygnału jest jeszcze bardziej wyraźny (ok. sześciokrotnie), natomiast dla PMMA wyniki nie są jednoznaczne – dla SP1 następuje niemal dwukrotne polepszenie uzyskiwanych wartości, a dla SP2 ich spadek o ok. 0.3 V w stosunku

do samego proszku; wyniki są ponad dwukrotnie lepsze dla THF niż toluenu. Rezultaty te wskazują, że wysoka polarność rozpuszczalnika (polimeru) skutkująca zwiększonym wytwarzaniem międzycząsteczkowych wiązań wodorowych nie jest pożądaną właściwością, potwierdzając tym samym doniesienia zawarte w [8], iż matryca, w której trudniej tworzą się wiązania wodorowe jest lepszym wyborem dla spiropiranów. Z drugiej strony, w przypadku polimeru polarnego (PMMA) wyższe wartości uzyskiwane są dla rozpuszczalnika polarnego niż niepolarnego, co sugeruje, że sieciowanie polimeru sprzyja polepszeniu właściwości NLO.

Przeprowadzone badania wykazały, że w celu zwiększania trwałości kompozytu oraz wymuszenia obecności formy MC, lepszym wyborem jest niepolarny rozpuszczalnik. Jedynie w przypadku właściwości NLO lepiej wykorzystać rozpuszczalnik o wyższej polarności (wyjątek stanowi generowanie drugiej harmonicznej dla SP2 w PMMA). Z kolei analizując wybór spiropiranu (SP1 lub SP2), wykazano, że obecność grupy metoksyłowej pogarsza stabilność termiczną (za wyjątkiem PS z użyciem THF), ale przyczynia się do zwiększonej obecności MC. Pomiary NLO nie dają tak jednoznacznych wniosków: obecność grupy metoksyłowej polepsza właściwości NLO dla polimeru niepolarnego i roztworów polarnych (oraz niepolarnych w przypadku SHG), natomiast pogarsza je dla proszków spiropiranów oraz polimerów polarnych.



Podsumowanie i wnioski

Lepiej nie zaczynać, niż zacząwszy
nie dokończyć

Konfucjusz

Wśród związków fotochromowych najbardziej popularną a zarazem wszechstronną grupę stanowią spiropirany, które występują jako jedna z dwóch form (odwracalne przejście pomiędzy nimi indukowane światłem o określonej długości fali nazywane jest fotochromizmem) różniących się istotnie właściwościami (w tym absorpcją w zakresie UV-Vis, co pozwala łatwo je odróżnić wizualnie). Tak jak większość związków organicznych, są dość nietrwałe, stąd konieczność zwiększania ich stabilności m.in. poprzez umieszczanie ich w matrycach polimerowych oraz dodawanie do ich struktur podstawników. Tworzenie takich kompozytów jest powszechnie stosowane w wielu obszarach nauki i techniki, gdyż sprzyja uzyskaniu lepszych właściwości niż posiadają jego komponenty. W zamyśle kompozyt polimerowy ze spiropiraniem powinien wykazywać właściwości mechaniczne charakterystyczne dla matrycy z polimeru oraz dodatkowe funkcjonalności w postaci zachodzenia zjawiska fotochromizmu charakterystycznego dla fazy rozproszonej.

Badania przeprowadzone w ramach niniejszej pracy miały posłużyć do ustalenia rodzaju polimeru, który – w połączeniu ze spiropiraniem – pozwoli uzyskać kompozyt fotochromowy o możliwie najlepszych właściwościach nieliniowo-optycznych, co zostało zrealizowane za pomocą badań empirycznych oraz symulacji komputerowych bazujących na obliczeniach kwantowo-chemicznych. Wykonane obliczenia posłużyły do wyłonienia metody gwarantującej najbardziej poprawny obraz badanego układu cząsteczek. Głównym celem badań empirycznych była weryfikacja wpływu rodzaju polimeru i polarności rozpuszczalnika użytych do tworzenia kompozytów ze spiropiranami na wybrane właściwości powstałych materiałów. Postawiono tezę, że korzystniejsze właściwości NLO uzyska się przy wykorzystaniu polimerów o niewielkiej polarności. Dodatkowym wątkiem poddanych badaniom było ustalenie, czy większy wpływ na uzyskiwane właściwości folii ma solwatochromizm (wpływ polarności rozpuszczalnika na izomeryzację spiropiranu) czy raczej modyfikacja strukturalna spiropiranu w postaci podstawnika mogącego tworzyć wiązania wodorowe. W tym celu wybrano dwie cząsteczki spiropiranów różniące się obecnością dodatkowego podstawnika w jednym z nich oraz trzy popularne polimery: PVA, PS oraz PMMA, dla których wykonano folie metodami drop cast oraz solution cast przy użyciu rozpuszczalników różniących się polarnościami, a także przeprowadzono obliczenia kwantowo-chemiczne oparte na metodach DFT dla cząsteczek swobodnych oraz umieszczonych w polimerach traktowanych jak rozpuszczalniki w ramach dwóch modeli: SCRF oraz ONIOM.

Postawiono hipotezę, że to solwatochromizm ma decydujący wpływ na właściwości kompozytów

polimerowych ze spiropiranami. Po przeprowadzeniu pomiarów DSC, SEM, UV-Vis oraz generowania harmonicznym możliwe stało się zweryfikowanie otrzymywanych rezultatów dla różnorodnych właściwości. Na oświetlenie światłem ultrafioletowym najsilniej reagowały próbki tworzone z wykorzystaniem toluenu, co wskazuje, że dla nich najłatwiej zaobserwować różnice pomiędzy badanymi izomerami spiropiranów, tym samym wspierając doniesienia zawarte w [292], iż obecność rozpuszczalnika polarnego sprzyja odporności na naswietlanie UV dzięki tworzeniu wiązań wodorowych. Badania przeprowadzone dla folii z PMMA wykazały, że lepsze efekty otrzymano, gdy stosowano rozpuszczalnik o mniejszej polarności, o czym świadczy większa stabilność termiczna próbek. Z kolei dla PS (polimeru niepolarnego) zaobserwowano tendencję odwrotną, przynajmniej jeśli chodzi o pomiary trwałości termicznej. Tak więc na podstawie powyższych obserwacji można uznać, że postawiona hipoteza, dla polimerów polarnych, okazała się słuszną: w celu maksymalizacji stabilności termicznej kompozytów polimerowych ze spiropiraniem najlepiej w przypadku polimeru polarnego stosować rozpuszczalnik niepolarny, a do polimeru niepolarnego rozpuszczalnik polarny. Nieco bardziej skomplikowana jest analiza wątku właściwości NLO, gdyż o ile dla roztworów spiropiranów wyższe wartości otrzymywano dla rozpuszczalnika niepolarnego, o tyle dla folii w PMMA (jedynego polimeru, dla którego udało się porównać oba rozpuszczalniki pod tym względem) lepsze rezultaty osiągnięto, gdy użyto THF; niewątpliwie zagadnienie to stanowi ciekawy nurt badań, zwłaszcza w zestawieniu ze stabilnościami termicznymi folii, ale trudno na podstawie pojedynczego przypadku poczynić uogólnienia. Dlatego na chwilę obecną wątek nieliniowo optycznego solwatochromizmu kompozytów ze spiropiranami pozostanie bez rozstrzygającej odpowiedzi.

Ponadto zweryfikowano, czy umieszczenie spiropiranu w matrycy polimerowej ma istotny wpływ na zachodzenie fotochromizmu w aspekcie generowanych efektów NLO. W tym celu zestawiono wyniki pomiarów generowania harmonicznym dla proszków spiropiranów i folii polimerowych. Badania wykazały, że proszki obu spiropiranów (tzn. SP1 i SP2) dają sygnał na podobnym poziomie (sygnał SHG jest dwukrotnie większy niż THG). Natomiast te same spiropirany w matrycach polimerowych zachowują się odmiennie w zależności od rodzaju polimeru: w PS wartości są porównywalne z wartościami uzyskiwanymi dla proszków, dla PVA następuje gwałtowny spadek generowanego sygnału, a dla PMMA jego wzrost (poza THG dla SP2). Wyniki te są częściowo zgodne z przewidywaniami teoretycznymi wykonanymi modelem SCRF (dla modelu ONIOM trudno ustalić tendencje, gdyż wyniki silnie zależą od bazy funkcyjnej i liczb merów polimerów), gdyż na ogół obliczenia wskazują, iż polimer o niskiej polarności powinien spowodować większe efekty NLO niż polimer o dużej polarności, choć z drugiej strony zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi obecność matrycy polimerowej poprawia właściwości NLO spiropiranu w stosunku do cząsteczki swobodnej. Zastanawiający jest spadek sygnału w PVA w odniesieniu do proszku. Najwidoczniej użycie polimeru o stosunkowo dużej polarności z jednoczesnym zaangażowaniem rozpuszczalników polarnych (THF oraz wody) utrudnia wzajemne stabilizowanie się cząsteczek spiropiranów między sobą poprzez obecność konkurencyjnych wiązań wodorowych polimeru i rozpuszczalników, tym bardziej, że wiadomo, iż PVA tworzy wiązania wodorowe poprzez grupę hydroksylową. Aspekt ten nie został wzięty pod uwagę podczas przeprowadzania obliczeń kwantowo-chemicznych, gdyż wymagałby złożonych obliczeń modelem ONIOM, ale faktycznie może być powodem powstania różnic pomiędzy teorią a eksperymentem. W pozostałych rozważanych polimerach cząsteczki spiropiranów mają większą sposobność do oddziaływania między sobą, gdyż nie są tak silnie trzymane przez matrycę, co w efekcie pozwala generować wyższe wartości sygnału NLO; należy jednak zauważyć, że pewne oddziaływanie z matrycą jest korzystnym zjawiskiem, skoro dla folii empirycznych wyniki uzyskane dla PMMA osiągają wyższe wartości niż dla PS.

Dla części obliczeniowej również wyróżniono dwie hipotezy. Dotyczyły one 1) skuteczności funkcjonalów z poprawkami dalekozasięgowymi w opisie tej grupy związków chemicznych w kontekście ich zgodności z danymi eksperymentalnymi, a także 2) porównania skuteczności modelu ONIOM z modelem SCRF – założono, że model ONIOM z racji swej złożoności będzie lepszym wyborem w odniesieniu do wyników empirycznych.

Badania ujawniły, że najlepsze rezultaty (biorąc pod uwagę swobodne cząsteczki) każdorazowo uzyskano dla funkcjonu B3LYP. Co prawda wyniki optymalizacji geometrii bliższe danym empirycznym uzyskano dla CAM-B3LYP oraz APF-D (biorąc pod uwagę swobodne cząsteczki) – czyli funkcjonalów z poprawkami dalekozasięgowymi lub dyspersyjnymi –, jednakże było to zjawisko odosobnione na tle pozostałych właściwości. Zdecydowanie najgorszy efekt dało wykorzystanie do obliczeń funkcjonu ω B97X-D z jednoczesnymi poprawkami dyspersyjnymi i dalekozasięgowymi; jedynie dla średnich odchyłeń cząsteczek zamkniętych form spiropiranów wyniki były na zadowalającym poziomie, jednakże oczekiwano znacznie większej zgodności z danymi empirycznymi, tym bardziej, że pozostałe właściwości (relacje energetyczne, widma IR i Ramana) również nie były symulowane w sposób akceptowalny (w stosunku do pozostałych

metod obliczeniowych). A zatem efekty dalekozasięgowe lub dyspersyjne sprawdzają się jedynie w przypadku optymalizacji geometrii, z tym, iż ich wysoka skuteczność w opisie zamkniętej formy spiropiranu jest zaskakująca, gdyż w obrębie tej struktury transfer ładunków powinien być utrudniony; jedynym trywialnym wytłumaczeniem może być anionowy charakter podstawników metylowych indolu oraz kationowy charakter grupy nitrowej, których obecność indukuje przepływ ładunku w obrębie cząsteczki. Użycie funkcjonału zawierającego obie poprawki dalekozasięgowe jednocześnie zupełnie się nie sprawdziło. Jak wielokrotnie wskazywano w literaturze, funkcjonał B3LYP okazał się być najlepszym wyborem, jeśli chodzi o uniwersalność jego zastosowań. Tak więc w przypadku badanych w ramach niniejszej pracy spiropiranów hipoteza o skuteczności funkcjonałów dalekozasięgowych okazała się być nie w pełni słuszną, ugruntowując pozycję funkcjonału hybrydowego B3LYP jako najbardziej uniwersalnego.

Zestawiając wyniki uzyskane modelem SCRF z modelem ONIOM, widać, że rezultaty optymalizacji geometrii są bardziej odległe od geometrii eksperymentalnej dla ONIOM. To sugeruje, że w większym stopniu wpływ na geometrię cząsteczki ma fizyczna obecność polimeru, co jest zgodne z przewidywaniami. Różnice energetyczne pomiędzy izomerami MC w przypadku ONIOM maksymalnie są dwukrotnie większe w stosunku do obliczeń w ramach SCRF, jednakże na chwilę obecną nie ma to większego znaczenia, gdyż w ramach niniejszej pracy nie weryfikowano obecności poszczególnych izomerów w fizycznie istniejących foliach. Symulacja widm IR oraz UV-Vis dla obu modeli daje zbliżone rezultaty, zwłaszcza dla obliczeń ONIOM-X, które z racji swej złożoności powinny najbardziej odbiegać od pozostałych metod uwzględniania rozpuszczalnika oraz modelu SCRF. Jedynie dla formy merocyjaniny pojawiły się większe różnice w wyglądzie widm, co sugeruje, że większe znaczenie ma dobór właściwej metody obliczeń dla układów o sprzężonych wiązaniach π bądź układach, w których może dochodzić do transferu ładunków w obrębie struktury. Obliczenia nie potwierdziły oczekiwań o największym podobieństwie widm (do widm zasymulowanych za pomocą modelu PCM) dla 8 merów polimerów; wyniki dla poszczególnych liczb merów nie różnią się między sobą istotnie. Być może dla większych liczb merów można by dostrzec bardziej wyraźne różnice, ale to z kolei powodowałoby przeprowadzanie modelowania dla coraz bardziej „rozcieńczonych roztworów” i powinno zbliżać wyniki do modelu SCRF. Wyniki obliczeń NLO są silnie zależne od wyboru przypadku obliczeniowego i trudno jest wskazać ogólne trendy – niezwykle istotny jest wybór odpowiedniej metody obliczeń i parametrów definiujących rozpuszczalnik.

Użycie DB zamiast MB powoduje większą zgodność z danymi empirycznymi przy optymalizacji geometrii oraz obniżenie energii danej cząsteczki, natomiast nie ma wpływu na zmiany relacji energetycznych pomiędzy badanymi polimerami. Na podstawie relacji energetycznych dla rozpuszczalników (metanol, toluen) ustalono, że B3LYP/MB ma problemy z obliczeniami dla rozpuszczalników polarnych, a B3LYP/DB z rozpuszczalnikami niepolarnymi. W symulacji widm UV-Vis lepiej sprawdziła się MB, co pozwoliło zbliżyć się do wyników empirycznych. W przypadku obliczeń właściwości NLO zwykle niższe wartości uzyskiwano dla DB – jest to tendencja oczekiwana, gdyż wiele metod obliczeniowych przeszacowuje wartości efektów NLO.

Elementem o charakterze nowatorskim była analiza dominującej formy spiropiranu dla danego ośrodka. O ile dla rozpuszczalników zdecydowanie najlepszym wyborem było użycie B3LYP/MB (100% skuteczność), o tyle problemy pojawiły się w przypadku kompozytów, gdyż trudno było ustalić wzajemne proporcje SP-MC – folie były zabarwione, jednakże oświetlanie ich światłem UV powodowało intensyfikację zabarwienia, świadcząc o bardziej złożonym charakterze wzajemnych oddziaływań SP-MC. Obliczenia SCRF dawały stały obraz właściwości, natomiast zastosowanie modelu ONIOM powodowało powstanie efektów silnie zależnych od liczby merów danego polimeru oraz metody uwzględniania rozpuszczalnika, co wskazuje na lepszy opis wzajemnych relacji SP-MC w polimerze dla bardziej złożonej metody uwzględniania rozpuszczalnika. Niemożliwym (przy aktualnie zdefiniowanych obliczeniach) było uwzględnienie rozpuszczalnika użytego do homogenizacji obu komponentów – należałoby przeprowadzić bardziej złożone obliczenia ONIOM; dla SCRF problem byłby jeszcze bardziej skomplikowany, gdyż wymagałby modyfikacji parametrów definiujących rozpuszczalnik w zależności od docelowego stężenia spiropiranu w kompozycie. A zatem model ONIOM stwarza więcej możliwości zbliżenia się do danych empirycznych dla kompozytów ze spiropiranami niż model SCRF.

Przeprowadzone badania pozwoliły ustalić wpływ polimeru oraz wzajemnych stężeń SP:polimer na uzyskiwane rezultaty poszczególnych właściwości kompozytów. Większą stabilność termiczną uzyskano na ogół dla stosunku molowego 1:4. Jedynym wyjątkiem był SP2 w PS oraz oba spiropirany w PMMA, dla których największe stężenie spiropiranu (stos. mol. 1:2) polepszało trwałość termiczną. Podobne trendy uzyskano z pomiarów właściwości NLO. Pomiarów generowania harmonicznych wskazały, że najlepszą matrycą był PMMA, a najgorszą PVA. Jedynie dla SP2 podczas pomiarów THG największą wartość sygnału uzyskano

dla PS. Generalnie wykorzystanie SP1 było bardziej korzystnym rozwiązaniem dla polepszania właściwości materiałów polimerowych niż SP2.

Ostatecznie ustalono, że spośród testowanych polimerów najlepsze właściwości termiczne i NLO niemal każdorazowo uzyskano dla PMMA, tzn. polimeru polarnego o niskiej polarności, natomiast najgorsze właściwości dawało użycie PVA, tzn. polimeru polarnego, dla którego użyto rozpuszczalnika jeszcze bardziej zwiększającego jego polarność. Obliczenia kwantowo-chemiczne dla modelu SCRF przy użyciu MB wskazały, że zdecydowanie lepszy sygnał NLO powinny generować materiały dla polimeru o małej polarności (wskazując na PS lub PMMA); jedynie dla γ obliczenia prognozują, że PVA powinno dawać większe efekty NLO; wyniki uzyskane DB są mniej jednostajne – trudniej ustalić tendencje.

Można uznać, że zamierzony cel został osiągnięty. Wybrane metody i techniki badawcze okazały się być skutecznymi narzędziami do przeprowadzenia badań. Oczywiście nie można było uniknąć pewnych problemów, które ujawniły się podczas realizacji badań. Jednym z podstawowych deficytów przeprowadzonych badań była niewystarczająca liczba próbek poddanych badaniom, co nie pozwoliło bardziej zgłębić badanego zagadnienia. Szczególnie dobrze widać ten deficyt na przykładzie analizy polarności rozpuszczalników użytych do badań (głównie NLO oraz DSC) – dwa rozpuszczalniki nie były wystarczające do wyciągnięcia wniosków, zwłaszcza, że dla jednego z polimerów udało się przebadać tylko połowę próbek.

Istotne utrudnienie realizacji badań stanowiła grubość folii. Nie udało się uzyskać folii o jednakowych wymiarach, co by zdecydowanie ułatwiło ich analizę i porównanie. Pod względem preparatyki najgrubsze folie uzyskano dla PVA, a najcieńsze dla PS (musiały być nanoszone na podłoże). Folie różniły się także istotnie elastycznością: z PVA były najbardziej elastyczne, a z PMMA najbardziej kruche. Folie z PVA pomimo największych możliwości formowania z racji ich elastyczności, były odporne na kształtowanie, gdyż „wspinały się” po ściankach naczynia. Folie z PS zaś musiały być naniesione na podłoże, gdyż inaczej nie dałoby się ich badać. Folie z PMMA wykazywały podobne zachowanie do folii z PVA, gdyż po wyschnięciu tworzyła się „wydmuszka”, tzn. folia w środku była pusta.

Kolejne trudności ujawniły się podczas pomiarów widm IR dla folii. Intensywności poszczególnych pików były na tyle duże, że trudno odróżnić je między sobą. Stan ten wynika z relatywnie dużego stężenia polimeru – dużo cząsteczek wykazuje drgania tych samych grup funkcyjnych, co zwiększa intensywności pików. Wyjaśnienie tego stanu można także oprzeć o dodatkowe wyniki obliczeń dla cząsteczek spiropiranów przyłączonych do łańcucha pięciu merów PVA – dodatek kolejnych cząsteczek spiropiranu do łańcucha polimerowego powoduje wzrost intensywności pików charakterystycznych dla spiropiranu; w analogiczny sposób można tłumaczyć duże intensywności pików dla polimerów.

Pomiary NLO stanowiły ponadto istotny problem, jeśli chodzi o realizację badań dla zamkniętej formy spiropiranu. Jak wykazano podczas analizy tego wątku, naświetlanie laserem powodowało izomeryzację do formy otwartej, tak więc każdy akt pomiaru wpływał na izomeryzację pewnej części cząsteczek. Stąd analiza mogła dotyczyć wyłącznie początkowego etapu przeprowadzanych pomiarów, co jest mało miarodajnym wynikiem – widać jedynie, że forma otwarta generuje wyższy sygnał NLO, ale nie można było ustalić relacji ilościowych, gdyż nie uzyskano stanu, w którym istniałaby tylko forma zamkniętego pierścienia piranu; z tego względu hipoteza o lepszych właściwościach merocyjaniny niż spiropiranu zamkniętego w matrycy polimerowej została zweryfikowana jedynie częściowo. Również pomiary widm UV-Vis związane były z powyższą niejasnością poznawczą, tzn. nie udało się uzyskać stanu, w którym forma zamknięta spiropiranu stanowiłaby jedyną formę obecną w danym ośrodku. Tak więc analizy solwatochromizmu opartego na relacjach energetycznych mogą być jedynie szacunkowe. Bardziej dokładne pomiary wymagałyby istotnych modyfikacji układu eksperymentalnego (m.in. zmniejszenia interwału czasu pomiędzy kolejnymi pomiarami – aktualnie stosowano 2 s – a także stosowania niskoenergetycznej wiązki laserowej i przeprowadzenia pomiarów w obniżonej temperaturze), czego nie można było zrobić ze względu na brak własnego stanowiska badawczego do planowanych prac.

Podczas realizacji części obliczeniowej modelowanie układu modelem ONIOM wykonano jedynie dla maksymalnie ośmiu merów danego polimeru; nie podjęto złożonych badań dla łańcuchów polimerowych, co wynikało z trudności ze zoptymalizowaniem geometrii układu, zwłaszcza dla obliczeń ONIOM-PCM-X. Dlatego też rezultaty symulacji nie są w stanie uwzględnić pewnych właściwości układu, które warunkowane są oddziaływaniami międzycząsteczkowym cząsteczek spiropiranu między sobą oraz cząsteczek spiropiranu z matrycą polimerową, co może mieć istotny wpływ na rezultaty odtwarzania widm UV-Vis oraz relacji energetycznych SP-MC, a także właściwości NLO.

Niemniej jednak aktualnie zgromadzone wyniki badań pozwalają stwierdzić, iż niniejsza praca poszerza aktualną wiedzę na temat spiropiranów i ich kompozytów polimerowych, a także dostarcza pewnych wy-

tycznych dotyczących przeprowadzania obliczeń kwantowo-chemicznych przy użyciu metod DFT, gdyż przetestowano skuteczność różnych funkcjonałów DFT wraz z bazami funkcyjnymi o różnej złożoności obliczeniowej, pozwalając wykonać kompleksowe badania służące próbie odtworzenia wyników empirycznych. Obliczenia dla cząsteczek spiropiranów w matrycach polimerowych dla modeli SCRF i ONIOM, jak również ich zestawienie z wynikami badań empirycznych stanowią element nowości, jak dotąd nie odnotowano takich badań w literaturze, jak również brak jest szczegółowych analiz relacji energetycznych służących ustaleniu dominującej formy spiropiranu w aspekcie solwatochromizmu. Otrzymane rezultaty poszerzają wiedzę na temat skuteczności obliczeń DFT w zależności od modelu rozpuszczalnikowego (w tym kilku modeli w ramach modelu ONIOM), wnoszą nowe informacje na temat właściwości spiropiranów i materiałów polimerowych, a ponadto weryfikują skuteczność odtwarzania określonych stosunków molowych reagentów w badaniach kwantowo-chemicznych. Z kolei badania empiryczne ujawniły, że polarność polimeru ma kluczowe znaczenie dla właściwości NLO kompozytów polimerowych ze spiropiranami; obecność podstawników w strukturze spiropiranu ma znaczenie drugorzędowe, choć stabilizacja wiązaniami wodorowymi jest istotna w pewnym stopniu – zbyt silne sieciowanie polimeru utrudnia możliwość zachodzenia izomeryzacji spiropiranu, pogarszając właściwości NLO.

Wnioski:

1. W przypadku czystych proszków spiropiranów SP1 wykazywał większą stabilność termiczną (DSC), czego nie można było zweryfikować za pomocą obliczeń. Proszek ten generował także wyższe wartości efektów NLO, zarówno dla SHG, jak i dla THG.
2. Spiropiran pozbawiony dodatkowego podstawnika w postaci grupy metoksylowej okazał się również być znacznie lepszym kandydatem do tworzenia materiałów kompozytowych do zastosowań NLO ze względu na większą stabilność termiczną i uzyskiwane wartości generowanego sygnału harmonicznego dla materiałów polimerowych zawierających ten spiropiran.
3. Widma Ramana i IR dla obu związków chemicznych były bardzo podobne. Piki, które pojawiły się jedynie dla SP2 zostały zinterpretowane jako wynik drgań grupy metoksylowej. Z kolei analiza widm dla folii była znacząco utrudniona ze względu na duże intensywności wielu pików, finalnie nakładających się na siebie.
4. Na podstawie pomiarów DSC wykazano, że spiropiran jest chemicznie związany z matrycą, gdyż właściwości kompozytu są zdominowane wpływem polimeru; miejsca przyłączenia nie udało się ustalić, choć nie są to atomy biorące udział w izomeryzacji spiropiranu.
5. Obecność grupy metoksylowej wbrew wcześniejszym przewidywaniom nie polepszyła właściwości NLO, natomiast wykazano, że wzmacnia sprzężenie układu, umożliwiając łatwiejszą izomeryzację do formy MC, czego potwierdzeniem są pasma absorpcji w świetle widzialnym zaobserwowane na widmach UV-Vis.
6. Potwierdzono wpływ rodzaju użytego rozpuszczalnika na właściwości materiałów kompozytowych:
 - zwiększenie trwałości termicznej polimeru polarnego jest związane z zastosowaniem rozpuszczalnika niepolarnego;
 - zwiększenie trwałości termicznej polimeru niepolarnego jest związane z zastosowaniem rozpuszczalnika polarnego.Polepszenie generowanych efektów NLO wymaga zastosowania umiarkowanie polarnego polimeru (PMMA) i rozpuszczalnika o większej polarności (THF).
7. Stabilizacja badanego układu spiropiran-polimer za pomocą wiązań wodorowych nie jest zjawiskiem pożądanym w przypadku maksymalizacji właściwości NLO materiałów kompozytowych ze spiropiranami.
8. Analiza widm UV-Vis oraz ogląd morfologii folii polimerowych wyklucza obecność agregatów spiropiranów.
9. Otrzymano monokryształ spiropiranu SP2 w jego zamkniętej formie. Krystalizacja form otwartych obu spiropiranów wymaga dalszych badań strukturalnych i właściwości.
10. Porównanie metod obliczeń wykorzystujących model SCRF z modelem ONIOM dla modelowania właściwości kompozytów wskazuje na przewagę tego drugiego, ponieważ model SCRF nie jest w stanie uwzględnić wiązań wodorowych pomiędzy polimerem i spiropiranem, choć sprawdza się podczas prognozowania relacji jakościowych właściwości NLO spiropiranu w różnych matrycach polimerowych.

11. Spośród obliczeń w ramach modelu ONIOM (tzn. ONIOM-FREE, ONIOM-C, ONIOM-X) wyniki najbardziej zgodne z modelem SCRF uzyskano dla ONIOM-X, co stoi w opozycji do przewidywań związanych ze złożonością badanych modeli rozpuszczalnikowych.
12. Funkcjonał hybrydowy B3LYP okazał się być najbardziej efektywnym niż zastosowanie funkcyjałów dalekozasięgowych oraz z poprawkami dyspersyjnymi, zaś rozbudowa bazy funkcyjnej nie powoduje poprawy zgodności uzyskanych wyników z danymi eksperymentalnymi.

Dalsze badania

Badania przeprowadzone w niniejszej pracy nie wyczerpują tematu, gdyż – jak zostało zasygnalizowane we wprowadzeniu – każda nowa informacja na temat spiropiranów powoduje otwarcie nowych ścieżek do ich dalszych badań.

W przypadku badań teoretycznych należałoby podjąć kolejne próby zoptymalizowania geometrii brakujących cząsteczek 8 merów polimerów, co by wymagało sporo czasu i wielu obliczeń, aby „trafić” w odpowiednie rozmieszczenie merów wokół cząsteczki spiropiranu. Dodatkowo poruszonym wątkiem mogłoby być wykonanie większej liczby badań dla łańcuchów polimerów z przyłączonymi cząsteczkami spiropiranów (tak jak zasygnalizowano przy opisie widm IR) – można by badać różne warianty przyłączeń i form cząsteczek i analizować ich wpływ na uzyskiwaną postać widm oscylacyjnych. W przypadku modelu ONIOM można by także próbować uwzględnić wiązania międzycząsteczkowe pomiędzy cząsteczkami spiropiranów oraz polimerów, jak również podjąć badania łańcuchów polimerowych o różnej liczbie merów budulcowych oraz taktyczności tych polimerów. Nie podjęto również wątku symulowania oddziaływań drugorzędowych z matrycą polimerową ani oddziaływań spiropiran-spiropiran (w tym wiązań wodorowych obecnych dzięki podstawnikowi metoskylowemu w SP2). W literaturze brak jest szczegółowych badań na ten temat, a przeprowadzone analizy w ramach niniejszej pracy zasygnalizowały, że mogą mieć istotne znaczenie dla polepszenia zgodności z obserwacjami poczynionymi w sposób empiryczny.

Badania eksperymentalne z kolei mogłyby zostać wzbogacone o większą liczbę rozpuszczalników testowanych do wytworzenia kompozytów, jak już zasugerowano przy okazji opisu właściwości NLO badanych materiałów. Wówczas można by próbować ustalić tendencje w polarnościach i uzyskiwanych właściwościach cząsteczek. Również można by przeprowadzić analogiczne badania, w których zmiennymi byłyby średnie masy cząsteczkowe polimerów, ich taktyczności oraz stopień hydrolizy PVA. W kolejnym kroku można by próbować wytworzyć laminat z kompozytów o najbardziej obiecujących właściwościach pod względem konkretnych zastosowań. Dla najlepszych materiałów można by także wykonać bardziej złożone pomiary właściwości NLO, tzn. badać przy użyciu innych długości fal wzbudzających oraz w różnych temperaturach, co pozwoliłoby pogłębić wiedzę o zachowaniu tych materiałów w różnych warunkach.



Materiały dodatkowe

A	Dodatki	193
A.1	Kryształizacja – badania wstępne	
A.2	Badania dodatkowe – część obliczeniowa	
	Bibliografia	237
	Spis tabel	237
	Spis rysunków	239
	Dorobek naukowy	247

A. Dodatki

A.1 Krystalizacja – badania wstępne

Ze względu na fakt, iż testowanie odpowiedniej metody w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika do krystalizacji dla spiropiranów byłoby dość kosztowne (1g związku chemicznego to ok. 1000 zł), do badań wstępnych wybrano dwie pochodne 1-naftolu: 4-metoksy-1-naftol (4M1N) oraz 5-amino-1-naftol (5A1N). Wybór ten był podyktowany tym, iż te pochodne naftolu:

1. są barwnikami (tak jak merocyjanina),
2. są związkami organicznymi,
3. mają skład chemiczny (relatywnie) zbliżony do wybranych spiropiranów,
4. rozpuszczają się w podobnych rozpuszczalnikach jak testowane spiropirany (np. acetonie, metanolu) i mają słabą rozpuszczalność w wodzie,
5. a także są znacząco tańsze niż związki docelowe.



Rysunek S-1: Pochodne 1-naftolu używane do badań wstępnych: (a) 4-metoksy-1-naftol; (b) 5-amino-1-naftol.

W przypadku podjętych prób, do krystalizacji używano szklanych (najczęściej ze szkła borokrzemowego) bezbarwnych zlewek lub pojemniczków z zakrętką, co jest zgodne z danymi literaturowymi [190, 204, str. 4]. Do zamknięcia zlewek używano albo folii aluminiowej (w razie konieczności zapewnienia częściowej dyfuzji pomiędzy naczyniami, jak dla metody dyfuzji par), albo szczelnych zakrętek (gdy wymagane było zapewnienie izolacji od otoczenia, a pojemnik spełniał warunki krystalizacji).

A.1.1 Wybór rozpuszczalnika

Należy mieć na uwadze, że wybór rozpuszczalnika¹ jest kluczowy dla procesu krystalizacji [191].

W przypadku 4M1N spośród testowanych rozpuszczalników jedynie woda okazała się być antyrozpuszczalnikiem. Dla 5A1N nie uzyskano tak jednoznacznego wyniku: nawet w wodzie nastąpiło częściowe rozpuszczenie proszku. Nie znaleziono rozpuszczalnika, który nie rozpuszczałby 5A1N; jako antyrozpuszczalnik przyjęto zatem wodę.



Rysunek S-2: Ustalanie rozpuszczalnika do krystalizacji na przykładzie 4M1N w THF.

	4M1N	5A1N
THF	niebieski	wiśniowy
aceton	bezbarwny	ciemnobrunatny
2-propanol	bezbarwny	zgnięto-purpurowy
metanol	lekko kremowy	purpurowy
woda	X	grafitowy koloid
etanol	lekko kremowy	jeżynowy
toluen*	lekko kremowy (T)	wiśniowy
DMSO	czarny	czarny

* nie spełnia pierwszego etapu wyboru rozpuszczalnika; temperatura wrzenia wynosi powyżej 100°C

(T) – trudno rozpuszczalny w temperaturze pokojowej

Tabela A.1: Testowane rozpuszczalniki do badań wstępnych.

A.1.2 Przeprowadzenie krystalizacji wstępnej

Realizacja krystalizacji bazowała na sporządzeniu (niemal) nasyconego roztworu, którego sumaryczna objętość nie przekraczała 3 ml, (ewentualnym) przefiltrowaniu go pod przykryciem na sączku karbowanym, a następnie postępowaniu zgodnie z wybraną metodą. Dla badanych związków chemicznych przetestowano wyróżnione w sekcji 4.1 metody krystalizacji w celu wyłonienia najlepszej oraz ustalenia efektywnego sposobu ich przeprowadzania.

Duże kryształy 4M1N uzyskano dla kilku spośród testowanych metod; zostały one przedstawione na kolejnych rysunkach². Udało się uzyskać kryształy (zlepki kryształów) widoczne gołym okiem o rozmiarach kilku milimetrów, wykorzystując metodę powolnego odparowania (metanol) oraz dyfuzji par (THF/H₂O).

Metoda powolnego odparowania w temperaturze pokojowej przy wykorzystaniu toluenu (rys. S-3(a)) spowodowała powstanie sporych rozmiarów monokryształków połączonych ze sobą jednym końcem, tworząc dendryty mające zbliżone wielkości. W pojedynczym dendrycie kryształki są wyraźnie wydłużone w jednym wymiarze, są bezbarwne lub brunatne. Udało się uzyskać duży monokryształ o wyraźnie zdefiniowanych gładkich ściankach. Ma on kształt wydłużonej sztabki lub bloczku o niewielkiej grubości (w odniesieniu do pozostałych wymiarów).

Powolne odparowanie z roztworu THF (rys. S-3(b)) pozwoliło otrzymać mniej zadowolające rezultaty. Zdecydowana większość kryształków uległa zlepieniu już na wczesnym etapie tworzenia – utworzyły duże ciemno zabarwione twory, w których trudno wyróżnić fragmenty monokryształiczne.

Krystalizacja metodą SE dla metanolu (rys. S-3(c)) spowodowała powstanie dużych kryształów (ich zdjęcie makroskopowe znajduje się z lewej strony rys., niektóre z nich osiągnęły długość ok. 8 mm, a szerokość do 1 mm) przypominających płaskie wąskie szpatułki. Dokładniejszy ich ogląd pozwala dostrzec, że składają się one z wielu nałożonych na siebie warstw transparentnych płytek. Pojedyncza warstwa zwykle nie posiada zbyt wiele rys, natomiast kryształ makroskopowy jest złożeniem wielu warstw składowych.

Z kolei metoda dyfuzji ciecz-ciecz okazała się być najbardziej wymagającą czasowo. Minimalny czas oczekiwania na pojawienie się kryształów widocznych makroskopowo wynosił trzy miesiące;

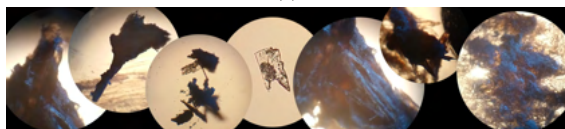
¹Dla krystalizacji przy użyciu wody istnieje ciekawa metoda krystalizacji przy użyciu olejów wykorzystująca niewielkie ilości reagentów, a jednocześnie dająca duże kryształy; nadaje się również do krystalizacji białek [293, 294].

²Poprzez zielone obramowanie zwizualizowane zostały powiększenia fragmentów danego zdjęcia w celu zwrócenia uwagi na istotne detale; taki sposób przedstawiania będzie obecny konsekwentnie w obrębie całego rozdziału. Z kolei z czerwonym obramowaniem pokazane będzie poglądowe zdjęcie makroskopowe, gdy dominujący udział będą mieć zdjęcia z mikroskopu. Na żółto zaznaczone zostaną istotne fragmenty danego zdjęcia niewymagające powiększenia.

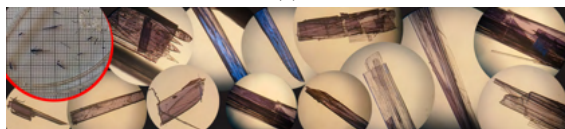
zostały one zgromadzone na rys. S-4. Dla acetonu rezultaty są znacząco lepsze niż dla THF: uzyskano sporych rozmiarów (do ok. 4 mm długości) igły kryształów swobodnie zawieszonych w roztworze. Kryształy widoczne na rys. S-4 mają postać płaskich bezbarwnych igieł o różnej długości i różnym udziale brązowego zabarwienia na krawędziach.



(a)



(b)

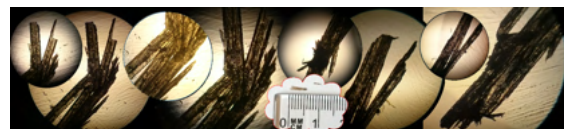


(c)

Rysunek S-3: Przykłady kryształów 4M1N uzyskanych metodą SE (zdjęcia z mikroskopu): (a) – toluen, bez sączenia; (b) – THF, bez sączenia; (c) – metanol, bez sączenia.



Rysunek S-4: Przykłady kryształów 4M1N uzyskanych metodą LLD (zdjęcia z mikroskopu) z roztworu acetonu wobec wody jako antyrozpuszczalnika

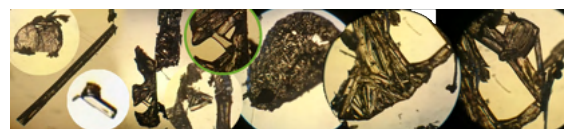


(a)

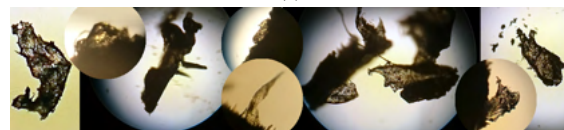


(b)

Rysunek S-5: Przykłady kryształów 4M1N (zdjęcia z mikroskopu): (a) dyfuzja par (VD) – THF/H₂O, bez sączenia; (b) powolne schładzanie (SC) (ok. 70° C) – toluen, przesączone.



(a)



(b)

Rysunek S-6: Przykłady kryształów 5A1N (zdjęcia z mikroskopu): (a) dyfuzja par – toluen/H₂O; (b) dyfuzja par – THF/H₂O.

Z dyfuzji par przeprowadzonej w THF wobec wody jako antyrozpuszczalnika (THF/H₂O) uzyskano kryształki mające kształt igieł o wymiarach ok. 5 mm x 1 mm przedstawione na rys. S-5(a). Metodą powolnego schładzania w toluenie powstały makroskopowe „jeże” kryształów o dość dużych rozmiarach – jak na rys. S-5(b) (niestety nie udało się ich zmierzyć, gdyż po dotknięciu rozsypały się; można jedynie oszacować ich rozmiary – średnica pojemniczka wynosiła ok. 2 cm).

Na podstawie samych zdjęć kryształów, trudno jest jednoznacznie rozstrzygnąć, która metoda okazała się być najlepsza. Kryształkom sporo brakuje do ideału – o ile VD pozwolił uzyskać duże i generalnie podobne do siebie kryształki, ich zabarwienie nie jest zadowalające – wydaje się, że są one czymś zanieczyszczone lub stanowią zlepek bardzo cienkich igieł. SC z kolei umożliwiło otrzymanie transparentnych kryształków o nieregularnej morfologii (można znaleźć zarówno igiełki, jak i „błoczki”) oraz bardzo niewielkich rozmiarach, a zdecydowana ich większość uległa zlepianiu i posiada ciemne zabarwienie. Z kolei metoda LLD spowodowała powstanie dość ładnych kryształów zawierających frakcje zanieczyszczeń i rys, ale czas jej trwania był znacząco za długi.

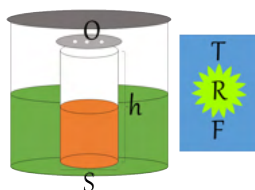
W przypadku 5A1N zadowalające rezultaty otrzymano dla metody dyfuzji par (rys. S-6) przy zastosowaniu toluenu. Są one podobne do kryształów z rys. S-5(a), ale z lepiej widocznymi miejscami zlepień mniejszych kryształków; natrafiono na fragmenty bardziej przezroczystych kryształów, mających mniej elementów składowych (mniejsze zdjęcia na rys. S-6(a)). Wyniki te

były o tyle zaskakujące, że stanowiły swoisty ewenement, jeśli chodzi o realizację metody VD, tzn. wykorzystano niemieszające się rozpuszczalniki.

Do dalszych, nieco bardziej wnikliwych, badań został wybrany 4M1N ze względu na większe podobieństwo rozpuszczalności do spiropiranów (por. tab. A.1 oraz 4.1), a ponadto jaśniejszą barwę roztworu (ułatwiająca ustalenie momentu całkowitego rozpuszczenia proszku).

Skuteczność metody krystalizacji nie wynika jedynie z jej wyboru; istotne znaczenie odgrywa szereg parametrów i warunków decydujących o obecności kryształów oraz o ich wielkości i jakości. Parametry, które będą poddane analizie w niniejszej pracy, zostały zgromadzone na rys. S-7. Podzielono je na dwie części: czynniki bezpośrednio związane z układem badawczym oraz parametry zewnętrzne niezależne od niego. Zostaną one przebadane na przykładzie metody VD, jednakże powinny mieć zastosowanie do wszystkich badanych metod (poza parametrem O, który odnosi się wyłącznie do metody dyfuzji par). Od razu należy zaznaczyć, iż analizy te nie mają charakteru badań kompletnych i szczegółowych; służą jedynie ustaleniu tendencji i oszacowaniu kierunku dalszych działań na podstawie pojedynczych prób.

Parametry bezpośrednie, które zostaną bardziej szczegółowo przebadane to: powierzchnia naczynia (dla metody VD naczynia wewnętrznego) oznaczana na rysunku jako (S), wysokość naczynia (h) oraz liczba otworów w pokrywie naczynia wewnętrznego (O). Wzajemne relacje pomiędzy ilościami rozpuszczalników oraz substancji krystalizującej nie zostały poddane analizie, gdyż krystalizacja była przeprowadzana jako jakościowa, nie ilościowa (a zatem nie sporządzano konkretnych naważek proszku); w badaniach przyjęto, że w sytuacji zbyt małego stężenia wyjściowego roztworu, stopniowe odparowanie rozpuszczalnika zażęży go i ostatecznie osiągnięty zostanie odpowiedni poziom przesylenia roztworu.



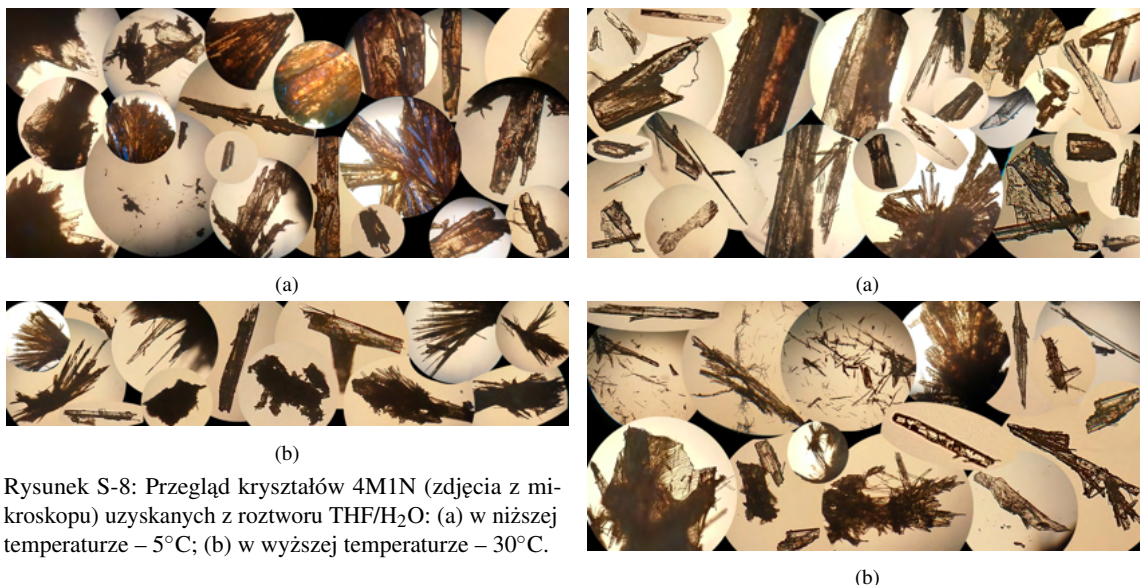
Rysunek S-7: Istotne parametry mające wpływ na skuteczność przeprowadzonej krystalizacji na przykładzie metody VD: O – liczba otworów w pokrywie wewnętrznego pojemnika; h – wysokość pojemnika (wewnętrznego); S – powierzchnia naczynia (wewnętrznego); T – temperatura; R – rodzaj rozpuszczalnika; F – filtracja/brak filtracji; na pomarańczowo rozpuszczalnik, na zielono antyrozpuszczalnik.

Parametry zewnętrzne poddane badaniom są następujące: temperatura (T), rodzaj rozpuszczalnika (R) oraz dodatkowa filtracja (F) roztworu przed krystalizacją lub jej brak. Nie badano wpływu lokalizacji układu badawczego, poziomu nasłonecznienia oraz ciśnienia i wilgotności powietrza ze względu na utrudniony sposób ich weryfikacji i zapewnienia ich stałości podczas trwania procesu krystalizacji (który, należy pamiętać, może być procesem długotrwałym).

Przedstawione powyżej zmienne zostaną przebadane w kolejnych paragrafach dla krystalizacji 4M1N metodą dyfuzji par. Jedynie przy (R) analiza zostanie wykonana dwójako: jako osobna sekcja, ale także pojawi się przy opisie pozostałych parametrów, jako że podczas analizy każdej z wymienionych zmiennych poddanych badaniom rozważane są dwa rozpuszczalniki: aceton oraz tetrahydrofuran. Wybór ten podyktowany był: stosunkowo małą ich toksycznością, dość dużą lotnością (w odniesieniu do antyrozpuszczalnika), a przede wszystkim mieszalnością z wodą.

Wpływ temperatury – T

Podstawowym parametrem decydującym o powstawaniu i wyglądzie kryształów jest temperatura. Analizę jej wpływu przeprowadzono na podstawie krystalizacji 4M1N w jednakowych pojemnikach, uwzględniając dwa warianty przechowywania, tzn. w temperaturze 5°C oraz 30°C. Rezultaty przedstawiono na rys. S-8 oraz S-9 odpowiednio dla THF i acetonu.



Rysunek S-8: Przegląd kryształów 4M1N (zdjęcia z mikroskopu) uzyskanych z roztworu THF/H₂O: (a) w niższej temperaturze – 5°C; (b) w wyższej temperaturze – 30°C.

Rysunek S-9: Przegląd kryształów 4M1N (zdjęcia z mikroskopu) uzyskanych z roztworu aceton/H₂O: (a) w niższej temperaturze – 5°C; (b) w wyższej temperaturze – 30°C.

Dla roztworów trzymanyh w obniżonej temperaturze (rys.S-8(a), S-9(a)) uzyskano kryształy, które przypominają grube bloczki bądź igły o nieco jaśniejszym zabarwieniu niż dla 30°C lub też płaskie płytki bezbarwne o niewielkiej liczbie rys. Ścianki są wyraźnie zaznaczone (co zostało dobrze wyeksponowane na zdjęciu z niebieskimi odbłaskami). Kryształy łączą się raczej w początkowym etapie wzrostu, o czym może świadczyć kryształ trzeci od prawej u góry (i kryształek poniżej niego), a łączenie przebiega zwykle wzdłuż tego samego kierunku (kryształy składowe mają bardzo zbliżone orientacje przestrzenne) i ma jedno wspólne źródło (identyczne obserwacje można wskazać dla krystalizacji w acetonie). Zabrudzenia pojawiły się najprawdopodobniej w końcowym etapie wzrostu, sądząc po wyglądzie kryształka w prawym dolnym rogu. Na rysunku tym uchwyciono skupisko drobnych kryształków oraz coraz większe ich zlepienia (drugie zdjęcie w lewym dolnym rogu), wskazujące na inicjację narastania kryształów. Warto zwrócić uwagę na różnice zabarwienia w obrębie pojedynczego kryształku (np. dla zdjęcia drugiego w prawym górnym rogu oraz środkowego po prawej stronie – „głowy węża” o bardziej ceglastej „brwi”); trudno jednak ocenić bez badań EDS, czym różnią się zabarwione frakcje kryształów i skąd się biorą różnice w barwie.

Podwyższenie temperatury roztworu przyczyniło się do powstania wielu bardzo drobnych kryształów przypominających nitki (aceton) i igły (THF), które w większości są zanieczyszczone (brunatny osad). Zdarzają się kryształy transparentne lub z niewielkim dodatkiem ciemnobrunatnego zabarwienia. Środkowe górne zdjęcie na rys. S-9(b) obrazuje sposób narastania kryształów – w miejscu ich dużego nagromadzenia następuje łączenie się mniejszych kryształów w większe nitki, które mogą dalej się ze sobą łączyć w tym samym kierunku – tworząc wąskie płytki – lub pod innym kątem, powodując powstawanie „pióropuszy”. Udało się uzyskać duży polikryształ o ustalonej morfologii, w którym dobrze widać miejsca łączenia się kryształków składowych; można dostrzec pojedyncze monokryształy dwuwymiarowe przypominające płaskie wąskie bloczki. Różnice w wyglądzie kryształków w zależności od temperatury przechowywania roztworu można tłumaczyć w oparciu o temperaturę wrzenia zastosowanego rozpuszczalnika oraz rozpuszczalność badanego naftolu w danej temperaturze. Jak wiadomo, wraz ze spadkiem temperatury rozpuszczalność się zmniejsza, co powinno spowodować większe przesylenie roztworu, a w konsekwencji przyspieszyć krystalizację. Wobec czego w wyższej temperaturze powinny tworzyć się ładniejsze kryształy, ze względu na więcej czasu na reakcję cząsteczek naftolu na zmianę warunków otoczenia, z drugiej

jednakże strony wraz ze wzrostem temperatury następuje większe parowanie rozpuszczalnika, który, opuszczając roztwór, doprowadza do jego zateżnienia. Oba te efekty nakładają się na siebie (rys.S-10). Po wyglądzie kryształów można próbować wnioskować, który z efektów przeważył.



Rysunek S-10: Rysunek poglądowy różnic w zachowaniu krystalizującego roztworu dla: (a) temperatury niższej; (b) temperatury wyższej; na pomarańczowo rozpuszczalnik, na zielono antyrozpuszczalnik, na brązowo substancja poddana krystalizacji.

Dla wyższej temperatury, większym powodzeniem powinien cieszyć się rozpuszczalnik o wyższej temperaturze wrzenia (a więc wolniej parujący), gdyż zwiększanie rozpuszczalności zostałyby zrekomensowane nieśpiesznym acz ustawicznym zateżnieniem roztworu w wyniku zmniejszania jego objętości. Kryształki nie potwierdzają tej tendencji, w zestawieniu z krystalizacją z roztworu THF w temperaturze 30°C, wyniki dla roztworu acetonu są korzystniejsze – otrzymano więcej transparentnych kryształów, mniej zabrudzeń. Należy mieć na uwadze, że oba rozpuszczalniki są dość lotne (temperatury wrzenia różnią się jedynie o 10°C); być może należałoby testować rozpuszczalnik o znacznie wyższej temperaturze wrzenia. Z kolei dla niskiej temperatury, znacząco obniżającej rozpuszczalność, powinien sprawdzić się rozpuszczalnik o niskiej temperaturze wrzenia. Dla badanych rozpuszczalników, więcej transparentnych kryształów otrzymano dla acetonu. Ładniejsze kryształy uzyskano każdorazowo dla niższej temperatury.

Można zatem wnioskować, że w przypadku THF i acetonu dominujący wpływ na tworzenie kryształów ma ograniczenie parowania rozpuszczalników (zarówno odczynnika strącającego, jak i antyrozpuszczalnika). Tak więc generalnie więcej kryształów lepszej jakości pozwoliło uzyskać przeprowadzanie krystalizacji w niższej temperaturze, aczkolwiek jest to proces znacznie bardziej czasochłonny – krystalizacja w acetonie trwała dwa, a w THF ponad cztery tygodnie – niż krystalizacja w wyższej temperaturze – którą zakończono po 2-5 dniach. Należy tu podkreślić, że temperatura nie była znacząco podniesiona – stanowiła mniej więcej połowę temperatury wrzenia rozpuszczalnika. Niezależnie od tego, jak szybko odparował rozpuszczalnik, można było znaleźć zarówno kryształy transparentne, jak i zabarwione na brunatno, a także kryształy stanowiące ich połączenie.

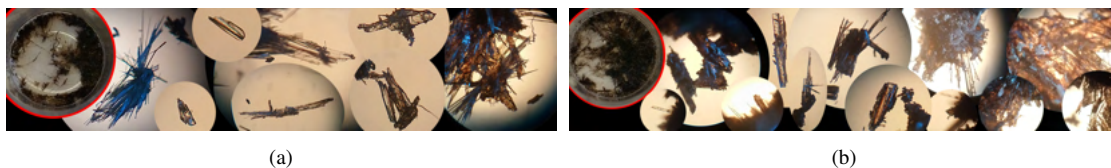
Dlatego do dalszej krystalizacji została wybrana temperatura pokojowa panująca w laboratorium, tj. ok. 18°C; wybór ten stanowi kompromis pomiędzy badanymi temperaturami – krystalizacja powinna nastąpić znacznie szybciej niż w 5°C, ale nie na tyle szybko, aby tworzyły się drobne nitkowate kryształki zamiast kryształów o ustalonej morfologii.

Wpływ stopnia czystości roztworu – F

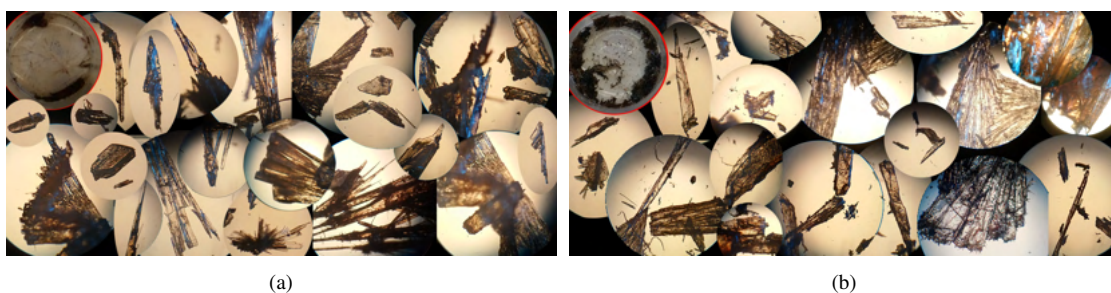
Kolejny etap analizy stanowiło badanie wpływu stopnia czystości roztworu na wielkość i jakość kryształów. W tym celu przetestowano krystalizację dla roztworów przygotowanych tradycyjnie oraz roztworów dodatkowo filtrowanych na sączku karbowanym przygotowanym z bibuły filtracyjnej jakościowej średniej. Ich efekty przedstawiono na rys. S-11 oraz S-12.

Dość zaskakującym jest fakt, że przesączenie niejednokrotnie nie polepsza jakości kryształów, co dobrze widać na przykładzie kryształów 4M1N z roztworu THF (rys. S-11). O ile dla nieprzesączonego roztworu uzyskano dobrze rokujące kryształy mające „zabrudzenia”, o tyle dla przesączonego roztworu otrzymano pozlepiane kryształy z wtrąceniami bardzo małych igiełek. Trudno jest wskazać, który wariant mógłby przyczynić się do sukcesu w pomiarach XRD. Przy braku sączenia formują się raczej niewielkie monokryształy lub ich zlepki – należy jednak zwrócić

uwagę, że miejsce zlepiania jest zwykle jedno, a kryształy tworzą „pióropusz”. Natomiast po przesączeniu tworzą się raczej duże twory złożone z bardzo wielu kryształków trudnych do oddzielenia od jednostki macierzystej.



Rysunek S-11: Przejrzyste kryształy 4M1N (zdjęcia z mikroskopu) uzyskanych z roztworu THF/H₂O: (a) bez sączenia; (b) z sączeniem. Widoczne na rysunku niebieskie zabarwienie wynika z odbicia światła od ścian kryształu.



Rysunek S-12: Przejrzyste kryształy 4M1N (zdjęcia z mikroskopu) uzyskanych z roztworu aceton/H₂O: (a) bez sączenia; (b) z sączeniem.



Rysunek S-13: Rysunek poglądowy różnic w zachowaniu krystalizującego roztworu dla: (a) braku sączenia; (b) dodatkowego sączenia; na pomarańczowo rozpuszczalnik, na zielono antyrozpuszczalnik, na fioletowo wszelakiego rodzaju zanieczyszczenia.

Można zatem wnioskować, że w dodatkowo oczyszczanym roztworze nastąpiło zbyt szybkie odparowanie rozpuszczalnika niepozwalające zareagować kryształom (i ich zarodkom) na zmieniające się warunki otoczenia. Nawet zwiększenie objętości roztworu nie polepszyło rezultatów. Natomiast w roztworze wykorzystującym czyste reagenty, ale niesączone dodatkowo, najprawdopodobniej znajdowały się drobne zanieczyszczenia, które poprzez swą obecność utrudniały swobodne odparowanie rozpuszczalnika oraz w pewnym stopniu oddzielały cząsteczki 4M1N, tym samym niejako polepszając jakość kryształów (gdyż sprzyjały separacji nowo powstających kryształów). Rozumowanie to zostało zobrazowane na rys. S-13: cząsteczki rozpuszczalnika mające energię pozwalającą im przejść do fazy gazowej, podczas przemieszczania się w górę, uderzają w cząsteczki owych zanieczyszczeń, przekazując im część swojej energii, tym samym dłużej pozostając w roztworze i wpływając na możliwość przeorganizowania się kryształów. Należy tu mieć na uwadze, że istnieje niebezpieczeństwo wbudowania się zanieczyszczeń w strukturę kryształów (np. poprzez uwięzienie ich pomiędzy kilkoma scalającymi się klastrami, a następnie dalsze obudowanie strukturą krystaliczną), choć analizując same obrazy kryształów z roztworu THF, trudno jest znaleźć argument przemawiający za zajściem tego procesu w analizowanym przypadku.

Sytuacja jest bardziej niejednoznaczna dla acetonu (rys. S-12). Istotnym spostrzeżeniem dokonanym podczas zbierania kryształów jest fakt, że cząsteczki badanej pochodnej 1-naftolu dyfundowały razem z cząsteczkami acetonu (czego nie odnotowano podczas krystalizacji z roztworu THF), w obu

przypadkach znaczna część kryształów 4M1N (przy braku sączenia było ich więcej) znajdowała się pomiędzy sreberkiem a ściankami pojemnika od zewnętrznej strony i były one znacząco lepszej jakości niż kryształy pozostałe w pojemniku. Kryształy „zewnątrzne” były jaśniejsze niż kryształy „wewnętrzne”. Można wysnuć przypuszczenie, że po pierwsze folia aluminiowa nie zapewnia szczelnego przykrycia pojemnika wewnętrznego (czego oczekiwano), a po drugie, że lotny rozpuszczalnik na tyle szybko odparowuje, że cząsteczki naftolu porywane są strugą cząstek rozpuszczalnika dopóki nie pojawi się na ich drodze przeszkoda, której zostanie przekazana część energii dyfundującego roztworu, powodując szybsze rozdzielanie się składników i skroplenie się rozpuszczalnika (spadek temperatury spowoduje spadek szybkości poruszania się cząsteczek, a zatem wzrost sił międzycząsteczkowych powodujących zmianę stanu skupienia i przejście do stanu ciekłego), pozostawiając naftol w miejscu utraty energii. Niemniej jednak ostateczne rezultaty są tożsame z wynikami dla THF.



Rysunek S-14: Monokryształ β -krustacyjaniny; zdjęcie pokazuje naturalne purpurowe zabarwienie kryształu mającego wymiary 100 x 100 x 500 mikrometrów [201].

Warto zauważyć, że przesączenie nie pozwoliło usunąć ciemnego zabarwienia pojawiającego się na kryształach. Wyjaśnienia mogą być co najmniej dwa dla takiego stanu rzeczy: albo pomimo podjętych prób oczyszczenia układu do krystalizacji nie udało się tego dokonać w stopniu wystarczającym, albo zabarwienie to nie jest konsekwencją zanieczyszczeń, a wynika z właściwości substancji poddanej krystalizacji. O ile pierwszej z hipotez nie da się wykluczyć, o tyle drugą można uznać za wiarygodną, biorąc pod uwagę wygląd monokryształu β -krustacyjaniny (przedstawionego na rys. S-14) opublikowany w [201], który – podobnie jak testowane substancje – jest barwnikiem. Bazując na samym wyglądzie kryształu, część z rezultatów nieudanych krystalizacji można by zaklasyfikować jako monokryształy. Jednakże do oceny obecności (i ewentualnej jakości) kryształów niezbędne byłoby przeprowadzenie badań XRD, czego nie zrobiono, gdyż nie było ono elementem zaplanowanych badań wstępnych, jako że struktura 4M1N jest już znana [295].

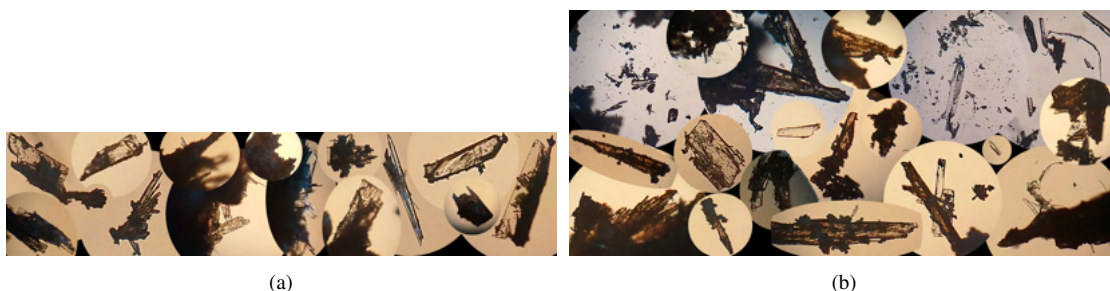
Z powyższej analizy wynika, że czystość roztworu wpływa na liczbę samodzielnych monokryształów i ich charakter, niekoniecznie na ich jakość. Brak dodatkowego sączenia roztworu pozwolił otrzymać mieszaninę różnej wielkości kryształów przypominających igły (jedynie dla acetonu uzyskano bloczki), które łatwiej oddzielić od siebie, stąd jest szansa na większą liczbę kryształów do badań i ewentualnego ich wzrostu. Natomiast przesączenie próbki spowodowało utworzenie dużych zespołów kryształów, które trudno byłoby nazwać monokryształami.

Wpływ powierzchni naczynia – S

Jako pierwszy z parametrów bezpośrednio związanych z układem badawczym zostanie przebadana powierzchnia naczynia do krystalizacji. W tym celu krystalizację przeprowadzono w pojemnikach o zbliżonej wysokości, różniących się powierzchnią podstawy naczynia (promień podstawy jednego pojemnika był dwa razy większy od promienia podstawy drugiego pojemnika, natomiast wysokości pojemników nieznacznie się różniły – pojemnik szerszy był o 20% niższy). Rezultaty zgromadzono na rys. S-15 oraz S-16.

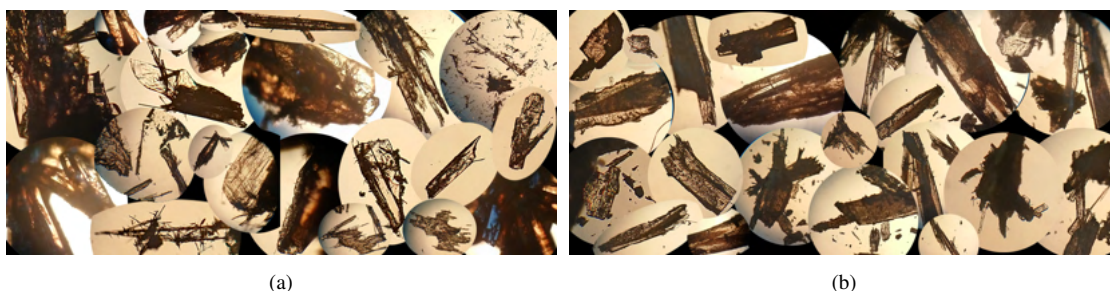
Podczas użycia THF więcej kryształów powstało, gdy powierzchnia naczynia była duża; ich wygląd jest bardzo podobny w obu zastosowanych wariantach. Na ogół kryształy przypominają płytki dwuwymiarowe, raczej transparentne lub z domieszkami brunatnego zabarwienia. Dla małej powierzchni naczynia odnotowano duży udział czarnych tworów, w których nie da się rozróżnić

elementów składowych; dla pojemnika o dużej powierzchni też się pojawiają (jak w prawym dolnym rogu zdjęcia S-15(b)), jednak jest ich mniej w stosunku do liczby powstałych kryształów. Czarne twory znajdują się także na kryształach transparentnych, można zatem wnioskować, że powstały później od nich (dobrze jest to widoczne na przykładzie krystalizacji na małej powierzchni – zdjęcia w rogach rysunku S-15(a)). Ponadto można tutaj znaleźć grupy niewielkich kryształków nieco przypominających nitki kryształów powstałych podczas analizy wpływu temperatury dla acetonu. Co ciekawe, nawet z brunatnych tworów wystają transparentne monokryształy rosnące prostopadle do nich. Na podstawie zdjęć nie wiadomo, czy twór ten pokrywa istniejące pod nim kryształy czy też w konkretnych miejscach na jego powierzchni znajdują się zarodki kryształów, jak również czy twór ten stanowi mieszaninę zanieczyszczeń i zarodków kryształów czy nieskrystalizowanego proszku użytego naftolu.



Rysunek S-15: Przegląd kryształów 4M1N (zdjęcia z mikroskopu) uzyskanych z roztworu THF/H₂O w pojemniku mającym: (a) małą powierzchnię; (b) dużą powierzchnię.

Dla acetonu jako rozpuszczalnika bardziej korzystnym rozwiązaniem jest wybranie mniejszej powierzchni (rys. S-16(b)): kryształy są bezbarwne, mają mniej zabrudzeń. Widać, że zabrudzenia są na ogół wtórne (przykład stanowi poziomy kryształ w dolnej części rys. S-16(a)), tzn. pojawiają się na istniejącym kryształach. Na dużej powierzchni kryształy stanowią mozaikę zabrudzeń i miejsc bezbarwnych; udział zabrudzeń jest znacznie większy niż na małej powierzchni. W przypadku powstania dużych kryształów, dla obu testowanych powierzchni udało się uzyskać frakcje monokryształów o wyraźnie uformowanych gładkich ściankach.



Rysunek S-16: Przegląd kryształów 4M1N (zdjęcia z mikroskopu) uzyskanych z roztworu aceton/H₂O w pojemniku mającym: (a) małą powierzchnię; (b) dużą powierzchnię.



Rysunek S-17: Rysunek poglądowy różnic w zachowaniu krystalizującego roztworu dla: (a) mniejszej powierzchni naczynia; (b) większej powierzchni naczynia.

Rezultaty te można powiązać z temperaturami wrzenia zastosowanych rozpuszczalników (rys. S-17). Dla acetonu, który paruje szybko, mała powierzchnia stanowi swoisty bufor. Część powierzchniowa odparowuje, zabierając ze sobą cząsteczki naftolu, które są oczyszczane z zanieczyszczeń, pozostawiając je w roztworze wraz z resztą roztworu naftolu. W ten sposób zanieczyszczenia stopniowo gromadzone są na dnie pojemnika i pod koniec krystalizacji przyczepiają się do powstałych wcześniej kryształów. Duża powierzchnia naczynia przyczynia się do jednoczesnego odparowania znacznie większej ilości rozpuszczalnika, sprawiając, że cząsteczki naftolu nie mają odpowiednio dużej ilości czasu na oddzielenie od zanieczyszczeń, stąd ich bliskie usytuowanie (a być może nawet uwężenie zanieczyszczeń w strukturze kryształu). Dla nieco wolniej parującego tetrahydrofuranu sytuacja jest podobna, różnica wynika tylko z czasu potrzebnego na parowanie. Ostatecznie dla krystalizacji w naczyniu o dużej powierzchni udział zanieczyszczeń jest mniejszy; są one rozproszone na większej powierzchni i kryształy nie są nimi „oblepione” tak jak na mniejszej powierzchni, z drugiej strony możliwym jest, że w dla obu rozmiarów naczyń zanieczyszczenia zgromadzą się na kilku monokryształach, pozostawiając resztę niemal nienaruszoną lub nastąpi równomierne „oblepienie” wszystkich monokryształów zanieczyszczeniami.

Widać zatem, że powierzchnia naczynia wpływa na szybkość zachodzenia krystalizacji (na dużej powierzchni krystalizacja zachodzi szybciej), jak też na gromadzenie się zanieczyszczeń (przez zanieczyszczenia można rozumieć wszystko, co nie sprzyja krystalizacji, np. nierozpuszczony proszek naftolu itp.) na powstających kryształach.

Na podstawie zgromadzonych zdjęć z krystalizacji można uznać, że w badanych przypadkach lepszym rozwiązaniem jest zastosowanie wąskiego pojemnika, w którym kryształy będą: 1) rosnąć wolniej, 2) lepiej oddzielone od pozostałości (przynajmniej w początkowym etapie odparowania rozpuszczalnika), przyczyniając się w większym stopniu do sukcesu w krystalizacji spiropiranów.

W celu uniknięcia pojawienia się zanieczyszczeń na powierzchni kryształu, należałoby w pewnym momencie przerwać krystalizację poprzez oddzielenie kryształów od pozostałości roztworu. Trudno jest wskazać właściwy moment, jak też wyjąć kryształek w sposób bezpieczny (unikając rozpuszczenia go w pozostałościach rozpuszczalnika), stąd łatwiejszym wydaje się wyodrębnienie wybranego fragmentu kryształu poprzez jego odcięcie od zabrudzonej części z (niemal) całkowicie wysuszonego roztworu.

Wpływ czasu dyfuzji – h

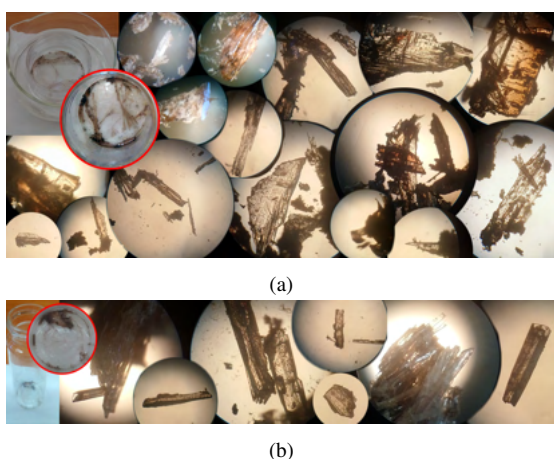
Istotny wpływ na efektywność krystalizacji powinna mieć ponadto wysokość naczynia jako decydująca o czasie niezbędnym na odparowanie rozpuszczalnika (oraz jego przedyfundowanie do drugiego naczynia i wymieszania z obecnym w nim rozpuszczalnikiem); w tym celu wykorzystano dwa rodzaje pojemników przedstawionych w lewym górnym rogu rysunków S-18 oraz S-19; niestety pojemniki te różniły się znacząco powierzchnią, dlatego, aby przybliżyć możliwość jednoczesnego odparowania rozpuszczalników, naczynie o większej powierzchni przekłuto igłą w jednym miejscu, a naczynie węższe w dwóch.

W istocie, kryształy powstałe z roztworu THF różnią się znacząco w zależności od tego, jak wysokie było naczynie, w którym krystalizowały. Dla niskiego pojemnika nastąpiło wytrącanie się kryształków o niejednorodnej morfologii różniących się kształtem oraz wyglądem powierzchni. Część z nich wygląda na zlepek kryształów ułożonych w jednym kierunku (górna prawa część rys. S-18(a)), inne jak monokryształ z chropowatą powierzchnią (dolna środkowa część rysunku), a jeszcze inne są zupełnie gładkie, z wtrąceniami wewnątrz innych kryształów (górny prawy róg rys.). Widać tutaj gradację zabarwienia kryształu bez widocznych wtrąceń kryształów mogących wyjaśniać zmianę zabarwienia. Wykorzystanie wysokiego naczynia spowodowało powstanie ciemno zabarwionych kryształów o ujednoczonej morfologii przypominających wąskie bloczki.

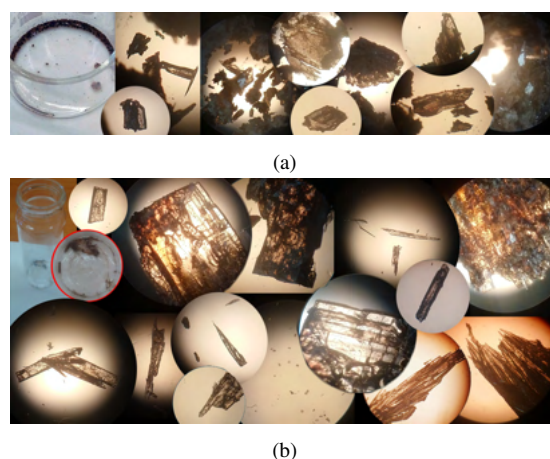
Dla kryształów powstałych z roztworu acetonu niski pojemnik zupełnie się nie sprawdził. Powstało bardzo niewiele małych kryształków, które miały raczej ciemne zabarwienie i zbliżone rozmiary w dwóch kierunkach. Z kolei wysoki pojemnik umożliwił powstanie dużych (w więk-

zości) transparentnych kryształów, w których widać fragmenty stopienia się ze sobą kryształów oraz tworzenia kolejnych warstw narastania kryształu.

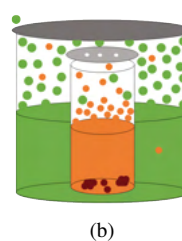
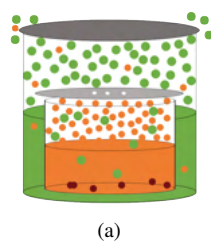
Osiągnięcia w krystalizacji są ściśle powiązane z temperaturą wrzenia rozpuszczalników (rys. S-20). Dla acetonu (o niskiej temperaturze wrzenia) nastąpiło szybko odparowanie. W niskim pojemniku cząsteczki rozpuszczalnika nie miały problemów z opuszczeniem naczynia, wobec czego roztwór bardzo szybko się zateżał i nastąpiło zbyt gwałtowne wytrącanie się kryształów, które nie były dobrej jakości. Natomiast dla wyższego naczynia, dla części cząsteczek energia nie była wystarczająca na opuszczenie naczynia, w efekcie uległy one skropleniu do roztworu, zwiększając jego objętość, a tym samym rozpuszczając małe kryształki i doprowadzając ostatecznie do polepszenia jakości większych kryształów.



Rysunek S-18: Przegląd kryształów 4M1N (zdjęcia z mikroskopu) uzyskanych z roztworu THF/H₂O dla pojemnika: (a) niskiego; (b) wysokiego. W lewym górnym rogu znajduje się makroskopowe zdjęcie pojemnika z krystalizacji.



Rysunek S-19: Przegląd kryształów 4M1N (zdjęcia z mikroskopu) uzyskanych z roztworu aceton/H₂O dla pojemnika: (a) niskiego; (b) wysokiego. W lewym górnym rogu znajduje się makroskopowe zdjęcie pojemnika z krystalizacji.



Rysunek S-20: Rysunek poglądowy różnic w zachowaniu krystalizującego roztworu dla: (a) niskiego pojemnika; (b) wysokiego pojemnika.

Należy zauważyć, że niejednakowa powierzchnia naczyń miała jednakże istotny wpływ na ostateczny wynik krystalizacji, stąd efekty stanowią skutek działania obu czynników wpływających na odparowanie rozpuszczalnika. Na przykładzie THF widać, że przeważający wpływ ma wielkość powierzchni, a nie wysokość naczynia; kryształy były lepsze dla dużej powierzchni (przy stałej wysokości) oraz niskiego pojemnika (gdy powierzchnia była większa). Dla acetonu jest podobnie – powierzchnia dominuje nad wysokością naczynia. Niezależnie od rozpatrywanego przypadku (tzn. podczas analizy czasu dyfuzji – niniejszy paragraf – oraz wpływu powierzchni naczynia – str. 200) dla mniejszej powierzchni uzyskano ładniejsze kryształy. Należy zauważyć, iż są to jedynie hipotezy, nie można było ich zweryfikować ze względu na brak możliwości technicznych.

Widać zatem, że wyniki zależą od temperatury wrzenia rozpuszczalnika: dla mniej lotnego rozpuszczalnika – THF (temp. wrzenia ok. 66 °C) – niski krystalizator był dobrym wyborem, a

dla bardziej lotnego – acetonu (temp. wrzenia ok. 56 °C) – kryształki lepszej jakości otrzymano po odparowaniu rozpuszczalnika z wysokiego pojemnika.

Wpływ szybkości odparowania – O

Dla metody VD pojawia się dodatkowy czynnik mający wpływ na efekty krystalizacji. Jest nim liczba otworów w naczyniu wewnętrznym decydująca o szybkości odparowania rozpuszczalnika; w tym celu rozpatrzono cztery warianty dla jednakowych pojemników: 1) brak nakłuc, 2) jedno nakłucie, 3) dwa nakłucia, 4) wiele (siedem) nakłuc w sreberku pokrywającym wylot naczynia wewnętrznego. Rezultaty wpływu szybkości odparowania rozpuszczalnika zostały przedstawione na rys. S-21 oraz S-22.

Dla THF najlepsze rezultaty otrzymano, gdy pojemnik wewnętrzny posiadał możliwie dużo nakłuc (rys. S-21(d)), o czym świadczy transparentność kryształów i dość spore ich rozmiary. Najmniej obiecująco wyglądają kryształy otrzymane, gdy pojemnik nie miał żadnych otworów ułatwiających odparowanie rozpuszczalnika (rys. S-21(a)) – kryształy są niewielkie albo posklejane w większe grupy. Dość ciekawy jest fakt, że jeden otwór sprawdza się lepiej niż dwa – kryształy na rys. S-21(b) mają zdecydowanie ładniejsze morfologie i więcej miejsc przezroczystych świadczących o czystości kryształów. Przy zastosowaniu pojemnika z dwoma nakłuciami kryształy nie są złe, lecz mają ciemną barwę i bardzo niewiele z nich ma wyraźnie transparentny charakter (jeden przykład przezroczystego monokryształu stanowi kryształ znajdujący się na dużym zlepku kryształów – jest on zaznaczony żółtym obramowaniem na rys. S-21(c)).



Rysunek S-21: Przegląd kryształów 4M1N (zdjęcia z mikroskopu) uzyskanych z roztworu THF/H₂O dla pojemnika mającego: (a) 0 nakłuc; (b) 1 nakłucie; (c) 2 nakłucia; (d) 7 nakłuc.

Dla acetonu efekty są lepsze niż dla THF; najlepsze kryształy otrzymano dla pojemnika o siedmiu otworach – uzyskano najwięcej bezbarwnych kryształów o ustalonej morfologii; niewiele gorzej prezentuje się zastosowanie dwóch otworów: otrzymano sporych rozmiarów monokryształ z niewielką domieszką „zabrudzeń”, generalnie rzecz ujmując, obecne tu kryształy w większości są bezbarwne, choć różnią się między sobą ilością zabarwienia. Najgorzej wypadł pojemnik o braku dodatkowym otworów, mimo to uzyskane tutaj kryształy wyglądają dość obiecująco; jedyny mankament stanowi ich wielkość – na ogół są dość niewielkie – oraz liczne wtrącenia świadczące o ich niejednorodności. Na przykładzie dużego zlepka kryształów widać, że kryształy są ułożone w określonym kierunku i mają podobne rozmiary. Pojemnik o jednym nakłuciu pozwolił uzyskać kilka monokryształów bez znacznych zabrudzeń, bardzo duża ich część jest silnie niejednorodna i są zlepkami. Warto zauważyć, że w każdym z analizowanych przypadków pojawia się kryształ, który ma wyróżniające się zabarwienie brązowo-pomarańczowe (nie ma go jedynie na rys. S-22(c)) o charakterze gładkim, co oznacza, że nie stanowi ono pozlepianych kryształów o różnej morfologii, lecz integralną całość (najlepiej widać to na rys. S-22(a) – trzeci kryształ od lewej strony). Obserwacje makroskopowe podczas zbierania kryształów pokazały, że wiele kryształów zgromadziło się na sreberku przy braku nakłuc oraz możliwie dużej ich liczbie. W stanach pośrednich było ich mniej. Obecność nakłucia powodowała, że kryształki pojawiały się raczej na wewnętrznej

stronie sreberka. Ponadto, kryształy tworzone dla pojemnika o jednym nakłuciu rosły w kierunku pionowym – stojąc w opozycji do wszystkich dotychczas przeprowadzonych krystalizacji.

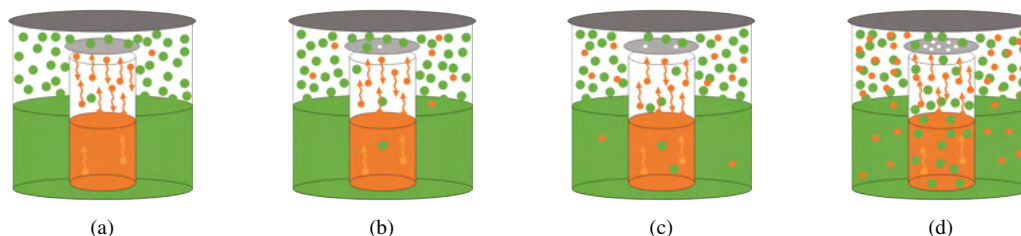
W analizowanym paragrafie przewidywania nie pokrywają się ze stanem faktycznym. Oczekiwano, że najlepszej jakości kryształy powstaną, gdy umożliwiony będzie kontakt z otoczeniem, ale nie w pełnym zakresie. Tak więc dla braku i siedmiu nakłuczeń wyniki powinny być gorsze niż dla jednego lub dwóch. Dla braku nakłuczeń kryształy powinny być ładne – w zamyśle rozpuszczalnik parowałby i ulegał skropleniu na sreberku, niewielka jego część opuszczałaby układ badawczy. Najgorszej jakości kryształy powinny powstać dla siedmiu otworów, gdyż byłoby to niemal równoznaczne z otwartym pojemnikiem – rozpuszczalnik szybko by odparował, nieograniczany barierami zewnętrznymi (rys. S-23). W rzeczywistości okazuje się, że najbardziej optymalne warunki otrzymano, gdy rozpuszczalniki niemal swobodnie mogły dyfundować i w konsekwencji mieszać się ze sobą. Wynikałoby stąd, że najlepszym rozwiązaniem do planowanej krystalizacji spirypiranów byłoby umożliwienie swobodnego dyfundowania rozpuszczalników między sobą.



Rysunek S-22: Przegląd kryształów 4M1N (zdjęcia z mikroskopu) uzyskanych z roztworu aceton/H₂O dla pojemnika mającego: (a) 0 nakłuczeń; (b) 1 nakłuczenie; (c) 2 nakłuczenia; (d) 7 nakłuczeń.

Takie rozumowanie tłumaczyłoby zachowanie krystalizacji z roztworu acetonu; ograniczanie miejsc swobodnego przepływu cząsteczek gazów powodowałoby pogorszenie jakości kryształów. Cząsteczki acetonu w fazie gazowej mieszałyby się z parą wodną aż do uzyskania stanu równowagi w całym naczyniu zewnętrznym, cząsteczki wody skraplałyby się do roztworu naftolu, izolując cząsteczki substancji krystalizującej od zanieczyszczeń.

Zdecydowanie trudniej jest uzasadnić skuteczność krystalizacji z roztworu THF. O ile warianty skrajne (0 i 7 nakłuczeń) zgadzają się z wcześniejszymi ustaleniami, o tyle wytłumaczenie lepszej jakości kryształów dla wariantu o jednym nakłuczeniu w stosunku do dwóch otworów przysparza znacznie więcej kłopotu. Jedynym tropem jest nieco wyższa temperatura wrzenia tego rozpuszczalnika w stosunku do acetonu. Być może znaczenie ma stosunek temperatur wrzenia rozpuszczalnika i antyrozpuszczalnika; dla THF stosunek ten jest nieco mniejszy niż dla acetonu. Pomimo tego nie wydaje się, że jest to wystarczający argument, jako że nie tłumaczy dobrej jakości kryształów dla siedmiu nakłuczeń.



Rysunek S-23: Rysunek poglądowy różnic w zachowaniu krystalizującego roztworu dla pojemnika: (a) niemającego otworów; (b) o jednym otworze; (c) o dwóch otworach; (d) o siedmiu otworach.

Wobec powyższego należy przyjąć, że przewaga pojedynczego nakłuczenia dla skuteczności krystalizacji wynika z jakiegoś zaburzenia układu (albo układu o jednym, albo o dwóch otworach).

Najbardziej prawdopodobną przyczyną może być nieszczelność przykrycia naczynia wewnętrznego, ze względu na to, że nie zostało ono umocowane gumką recepturką (w przeciwieństwie do naczynia zewnętrznego) – wówczas miejsc do dyfuzji byłoby więcej i cała sytuacja mogłaby zostać uznana za w pełni wiarygodną. Aby zweryfikować powyższą hipotezę, sprawa ta wymagałaby dalszych badań, na większą skalę – stosowania różnych pojemników, różnych rozpuszczalników oraz różnych substancji poddanych krystalizacji.

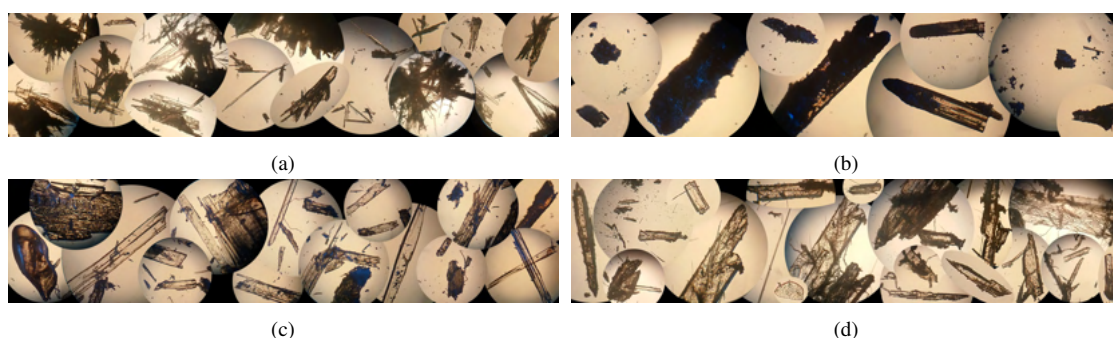
Widać zatem, że szczelność przykrycia naczynia wewnętrznego nie powinna być priorytetem, przynajmniej jeśli chodzi o krystalizację 4M1N w rozpuszczalnikach o niskich temperaturach wrzenia. Zdecydowanie bardziej obiecujące rezultaty otrzymano dla swobodnego przepływu cząstek rozpuszczalnika i antyrozpuszczalnika.

Analiza rozpuszczalników używanych do VD

Podczas badań ujawnił się dodatkowy wątek związany z użyciem układu rozpuszczalnik-antyrozpuszczalnik do krystalizacji metodą dyfuzji par. Stąd wynikła potrzeba przeprowadzenia badań ilustrujących dwa dodatkowe parametry: wzajemne temperatury wrzenia oraz mieszalność rozpuszczalników, przy założeniu dość dużej szczelności zamknięcia zewnętrznego pojemnika (rys. S-25). Ostatecznie wykonano cztery dodatkowe krystalizacje (zachowując jednakowe warunki) wobec wody jako rozpuszczalnika dla 4M1N metodą VD, w której jako odczynnik strącający wykorzystano:

1. aceton ($t_{wrzenia} < t_{wrz-wody}$; mieszalne)
2. dimetyloformamid (DMF) ($t_{wrzenia} > t_{wrz-wody}$; mieszalne)
3. chloroform ($t_{wrzenia} < t_{wrz-wody}$; niemieszalne)
4. toluen ($t_{wrzenia} > t_{wrz-wody}$; niemieszalne)

Krystalizacja trwała ponad trzy tygodnie, a jej wyniki zostały przedstawione na rys. S-24.



Rysunek S-24: Przegląd kryształów 4M1N (zdjęcia z mikroskopu) uzyskanych z roztworu rozpuszczalnik/H₂O, w którym rozpuszczalnik stanowił: (a) aceton; (b) dimetyloformamid (DMF); (c) chloroform; (d) toluen.

Zdecydowanie najlepsze rezultaty otrzymano dla krystalizacji z roztworu chloroformu (rys. S-24(c)). Kryształy w większości są bezbarwne, o zbliżonej morfologii wąskich płaskich płytek. Rys i zanieczyszczeń jest niewiele, zdarzają się kryształy o ciemniejszej barwie; nawet wówczas poszczególne fragmenty o różnych odcieniach brązowego koloru wydają się być monokryształami bez wyraźnych wtrąceń (jak na przykładzie kryształu w dolnym lewym rogu).

Nieco gorzej wypadła krystalizacja z roztworu toluenu (rys. S-24(d)). Tutaj również kształt kryształków jest zbliżony do płaskich płytek, choć ich szerokość jest większa niż dla kryształów z rys. S-24(c), można doszukać się innych kształtów: bardziej okrągłego lub przypominającego długi patyczek (dolna centralna część rys.). Kryształy mają więcej zabrudzeń i rys, które w wielu przypadkach stanowią miejsca wzrostu kolejnych kryształów; trudniej jest wskazać idealnie gładki egzemplarz (większy jest udział wtrąceń zwłaszcza dla dużych kryształów).

Krystalizacja z roztworu acetonu (rys. S-24(a)) zajęła trzecie miejsce w czterostopniowej skali. Otrzymane tu kryształy mają postać igieł lub bloczków, są wyraźnie wąskie i wydłużone, raczej dwuwymiarowe. Wykazują tendencję do tworzenia wspomnianych wcześniej wielokrotnie (przy

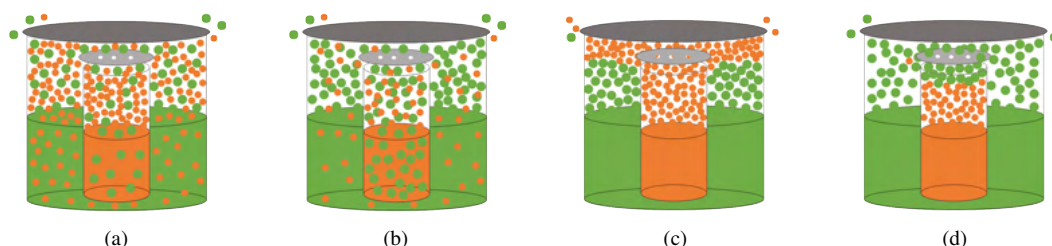
okazji opisu kryształów acetonu dla 4M1N) pióropuszy. Udział zanieczyszczeń jest duży, ale nawet podczas dużego nagromadzenia bezpostaciowych zanieczyszczeń na ich końcach znajdują się kryształki o różnym udziale transparentności i brunatnego zabarwienia. Można odszukać kryształki (lub ich fragmenty) czyste, pozbawione koloru.

Najgorzej wypadł roztwór dimetyloformamidu (rys. S-24(b)). Uzyskano niewiele kryształów (choć było to w pewnym stopniu związane z posiadaniem bardzo ograniczonej ilości tego rozpuszczalnika). Raczej utworzył się twór nieprzypominający kryształów.

Spośród wszystkich testowanych wariantów, najlepsze efekty otrzymano dla rozpuszczalników niemieszających się (rys. S-25(c) oraz S-25(d)), stąd można domniemywać, iż mieszalność rozpuszczalników jest ważniejszym kryterium niż wzajemne temperatury wrzenia.

Dla roztworu chloroformu (rys. S-25(c)) oraz wody nastąpi szybsze parowanie chloroformu, wobec czego cząsteczki rozpuszczalnika bardzo szybko zaczną opuszczać roztwór i wytworzą „barierę” dla cząsteczek wody (ze względu na brak mieszalności obu rozpuszczalników), które zostaną niejako uwiecznione w mniejszej przestrzeni. Jest to zachowanie zgodne z zachowaniem roztworu przy siedmiu nakłuciach w pojemniku wewnętrznym – umożliwienie swobodnego odparowania rozpuszczalnika.

Dla układu toluen-woda niższą temperaturę wrzenia ma woda, a zatem powinna szybciej zacząć dyfundować. Parujący toluen w pewnym momencie powinien „napotkać na granicę” z cząsteczek pary wodnej, a ze względu na brak mieszalności z wodą, zostanie „uwięziony” w pewnej objętości. Poszczególne cząsteczki gazowego toluenu (którym nie uda się „uciec”), tracąc energię kinetyczną, będą wracać do roztworu, zmniejszając stężenie roztworu i doprowadzając do rozpuszczenia mniejszych kryształków. W ten sposób umożliwią dalszy wzrost kryształów, których rozmiary były na tyle duże, że nie uległy rozpuszczeniu.



Rysunek S-25: Rysunek poglądowy różnic w zachowaniu kryształującego roztworu dla: (a) acetonu; (b) DMF; (c) chloroformu; (d) toluenu.

Tak więc na gruncie powyższego rozumowania, metoda VD z udziałem niemieszających się rozpuszczalników sprowadzałaby się do metody powolnego odparowania przeprowadzonej w nieco zmodyfikowanych warunkach.

Spośród rozpuszczalników mieszających się ze sobą (niemieszających się także), krystalizacja była bardziej udana, gdy odczynnik strącający miał temperaturę wrzenia niższą niż antyrozpuszczalnik, co pozwoliło w pewnym stopniu odnieść się do różnic w poglądach różnych grup badawczych, wspomnianych na str. 104 i przychylić się do tezy, że w przypadku 4M1N temperatura wrzenia rozpuszczalnika powinna być niższa niż antyrozpuszczalnika [203].

Dla układu aceton-woda (rys. S-25(a)), analizowanego już wielokrotnie, szybciej odparuje aceton, a jako że jest mieszalny z wodą, roztwór stopniowo będzie się zatężał (odparowanie acetonu z jednoczesną dyfuzją wody do roztworu) bez wymuszonego zasilania cząsteczkami acetonu.

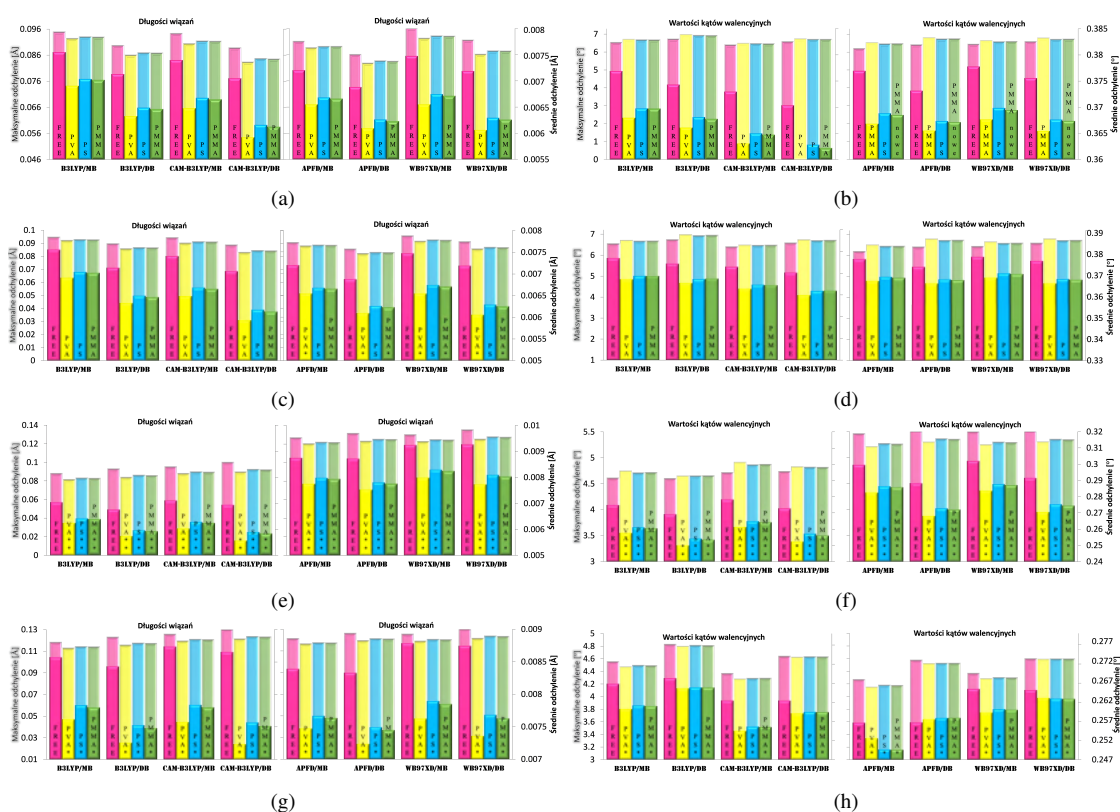
Dla krystalizacji z roztworu DMF wobec wody jako antyrozpuszczalnika (rys. S-25(b)) nastąpi szybsze parowanie wody, która będzie dyfundować do roztworu, izolując cząsteczki naftolu od rozpuszczalnika, a zatem sprzycać wytrącaniu się niewielkich kryształów. W międzyczasie nastąpi parowanie DMF, który będzie się mieszał z wodą już w naczyniu wewnętrznym.

A.2 Badania dodatkowe – część obliczeniowa

A.2.1 Optymalizacja geometrii

Tabela A.2: Nieudane optymalizacje geometrii cząsteczek SP. Znak „-liczba” informuje o liczbie zespolonych częstości, X – brak uzbieźnienia geometrii.

SCRIF		ONIOM (nieudane – obliczenia ONIOM-X)	
X	–	PVA	8-O-X (MB): MC2-TTT, MC2-TTC (DB): MC1-TTC, MC2-TTT, MC2-TTC
-1	MC1-TTT-C1 PVA (stare i nowe) APF-D i WB97X-D MC1-TTC-C1 PVA (stare i nowe) APF-D i WB97X-D MC2-TTC-Cs wszystkie polimery (*PMMA-nowe dla B3LYP i CAM-B3LYP)	PS	4-O-X (MB): MC2-TTT, MC2-TTC (DB): MC1-TTC, MC2-TTT, MC2-TTC
-2	MC2-TTT-Cs – wszystkie polimery	PMMA	4-O-X (MB): MC1-TTC (DB): MC2-TTT 8-O-X (MB): MC1-TTT, MC1-TTC, MC2-TTT (DB): MC1-TTT, MC1-TTC, MC2-TTT



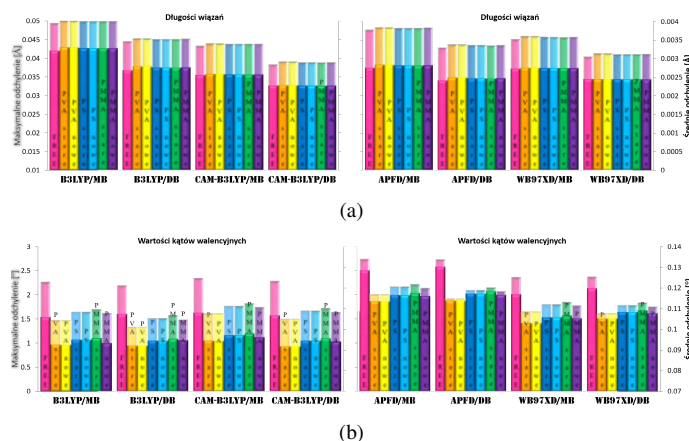
Rysunek S-26: Wyniki optymalizacji geometrii niestabilnych cząsteczek SP1 i SP2; średnie (z przodu) i maksymalne (z tyłu) odchylenia wartości teoretycznych w odniesieniu do danych eksperymentalnych dla: (a), (b) – wiązań i kątów walencyjnych w MC1 TTT o symetrii Cs; (c), (d) – wiązań i kątów walencyjnych w MC1 TTC o symetrii C1; (e), (f) – wiązań i kątów walencyjnych w MC2 TTT o symetrii Cs; (g), (h) – wiązań i kątów walencyjnych w MC2 TTC o symetrii Cs.

A.2.2 Porównanie rezultatów obliczeń dla różnych danych definiujących polimery

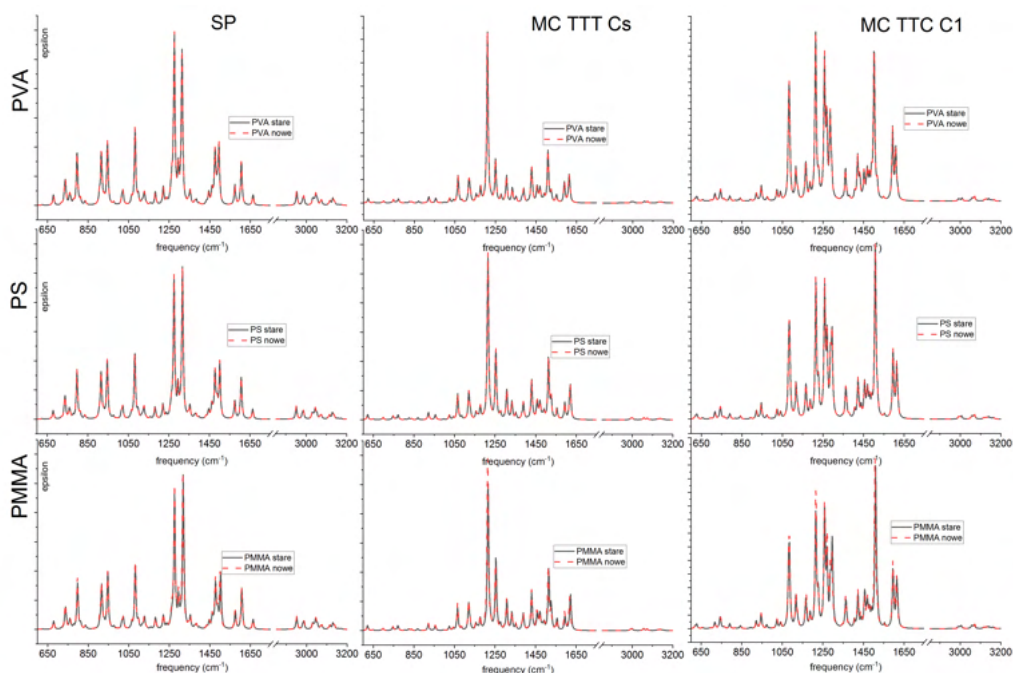
Ostatnim elementem badań w ramach modelu SCRIF było porównanie wyników uzyskanych dla różnych parametrów definiujących rozpuszczalniki (polimer). Dotychczas nie poświęcono temu większej uwagi. Jednakże ciekawym wątkiem byłoby ustalenie, jaki ma wpływ dokładność wyboru wartości parametrów definiujących rozpuszczalniki na uzyskiwane rezultaty.

Geometria, energie i symulacja widm

W przypadku przeprowadzonej analizy wyników optymalizacji geometrii (przykład na rys. S-27) widać, że niezależnie od wybranej metody i bazy rezultaty są jednakowe. Różnią się jedynie PMMA-stare oraz PMMA-nowe, choć należy zauważyć, że różnice były znikome tzn. poniżej 0.1° . Również dla energii tendencje są identyczne, tzn. stałość wyników dla PVA oraz PS oraz nieznacznie obniżenie energii dla PMMA-nowe.

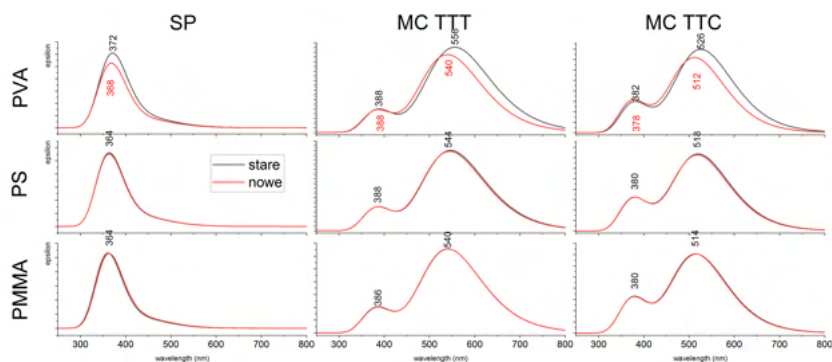


Rysunek S-27: Porównanie wyników optymalizacji geometrii na przykładzie cząsteczki SP1 dla wszystkich badanych metod. Odchylenia: (a) – długości wiązań; (b) – wartości kątów walencyjnych. Na różowo – cząsteczka swobodna, na pomarańczowo – PVA-stare, na żółto – PVA-nowe, na niebiesko – PS-stare, na jasnoniebiesko – PS-nowe, na zielono – PMMA-stare, na fioletowo – PMMA-nowe.



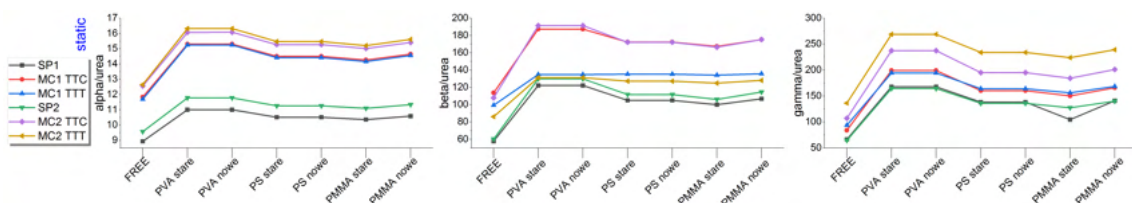
Rysunek S-28: Widma IR zasymulowane dla badanych polimerów w zależności od parametrów definiujących polimery na przykładzie SP1.

Widma Ramana, IR oraz UV-Vis dla PS oraz PMMA są niemal identyczne (rys. S-28, S-29). Dla widm oscylacyjnych (dla wszystkich polimerów) jedynie pojedyncze pasma ulegają przesunięciu zwykle $\pm 2\text{cm}^{-1}$ lub mają nieco inną intensywność. Większe różnice można znaleźć dla widm UV-Vis dla PVA, choć różnice te nie przekraczają 20 nm (przesunięcie batochromowe).



Rysunek S-29: Widma UV-Vis zasymulowane dla badanych polimerów w zależności od parametrów definiujących polimery na przykładzie SP1.

Właściwości NLO



Rysunek S-30: Wyniki obliczeń właściwości NLO w zależności od parametrów definiujących polimery dla stabilnych cząsteczek spiropiranów na przykładzie SP1.

α dla SP1 i SP2 wykazuje podobne zależności, tzn. PVA-nowe wykazuje nieco niższe wartości niż PVA-stare, pozostałe polimery mają porównywalne wartości. Jedynie wzbudzenie 266 nm powoduje zmiany tendencji dla niektórych metod dla wszystkich polimerów. Dla izomerów MC1 największe zmiany α są widoczne dla PVA, nieco mniejsze dla PS, natomiast dla PMMA wyniki są na podobnym poziomie. Izomery MC2 także na ogół wykazują podobne zachowanie. Rozróżnienie dotyczy PS – dla izomeru TTC wartości dla PS są niemal jednakowe.

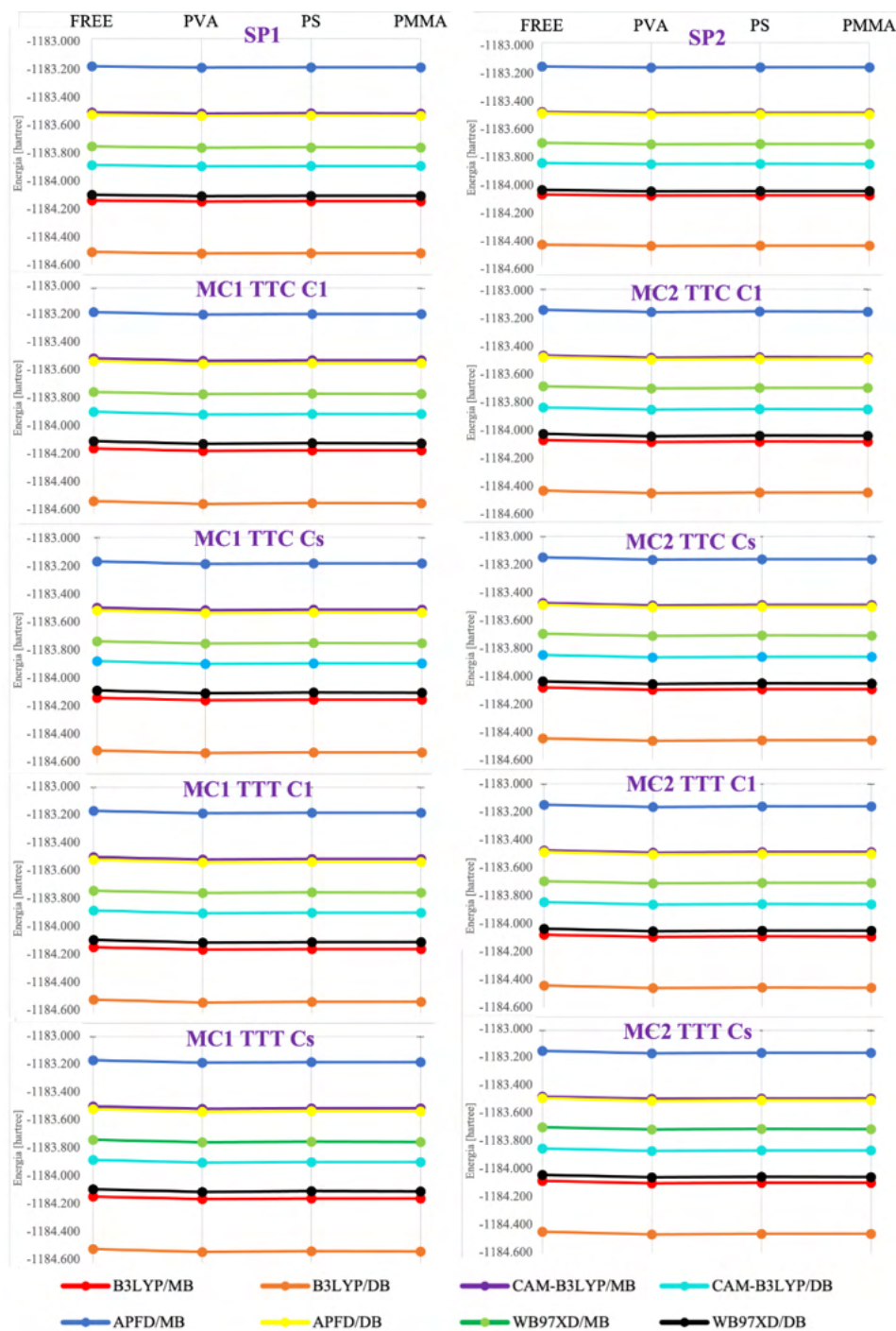
Dla SP1 β na ogół różni się nieznacznie. Z kolei dla SP2 dla przypadku statycznego wyniki są zależne od konkretnego polimeru: dla PVA niższe wartości ma PVA-nowy, dla PMMA jest odwrotnie, a dla PS wyniki są porównywalne. Dla przypadków dynamicznych wyniki są raczej stałe. Dla izomerów MC1 zmiany β związane są głównie z 532 nm: dla izomeru TTT dotyczą PVA oraz PS (wyższe wartości osiąga polimer „stary”), natomiast dla izomeru TTC PVA oraz PMMA (wyższe wartości dla polimeru „nowego”). Dla 266 nm dla izomeru TTT tendencje są odwrotne, a ponadto PMMA również ulega temu trendowi. Izomery MC2 dają podobny obraz zależności, z tym, iż zmiany dotyczą wszystkich polimerów dla 532 nm (zwykle na korzyść polimeru „nowego”). Dla 266 nm izomer TTT daje niższe wartości dla polimeru „starego”, a izomer TTC odwrotnie.

γ dla SP różni się w zależności od spiropiranu. Dla przypadku statycznego (oraz 1064 nm i 532 nm dla SP1) wartości są podobne, natomiast dla SP2 są nieznacznie większe dla polimeru „nowego”, a dla 532 nm i 266 nm dla SP2 jest odwrotnie (poza PVA). Dla izomerów MC1 γ wartości są na ogół większe dla polimeru „starego” (wyjątek stanowi 266 nm dla TTC, poza PVA). Jedynie dla przypadku statycznego wyniki są porównywalne. Z kolei dla MC2 wyniki różnią się od wyników dla MC1 dla izomeru TTT (dla 532 nm oraz dla PVA dla 266 nm). Również izomer TTC wykazuje pewne modyfikacje dla 1064 nm (wyższe wartości uzyskano dla polimerów oznaczanych jako „nowe”) oraz minimalny wzrost wartości dla przypadku statycznego.

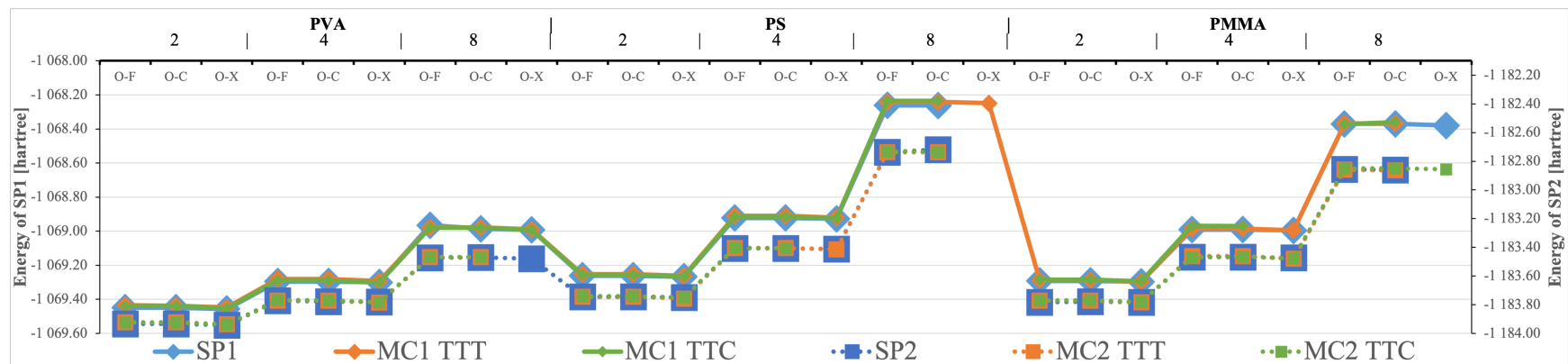
A zatem istotność wyboru parametrów definiujących rozpuszczalniki (polimer) ma znaczenie zwłaszcza dla obliczeń nieliniowo optycznych oraz w mniejszym stopniu widm oscylacyjnych. W przypadku ich wpływu na pozostałe właściwości badane w niniejszej pracy – zmiany są na tyle

niewielkie, że można uznać je za pomijalnie małe. Oczywiście wnioski te mają charakter wyłącznie roboczy, gdyż trudno na podstawie tak niewielu danych ustalić z całą pewnością jakiś trend. Należałoby przebadać więcej wariantów obu parametrów, np. przypadek, w którym EPSINF jest większy niż EPS. Zagadnienie to jednak nie jest głównym tematem niniejszej pracy, ma charakter poglądowy, dlatego też nie zostanie mu poświęcone więcej uwagi.

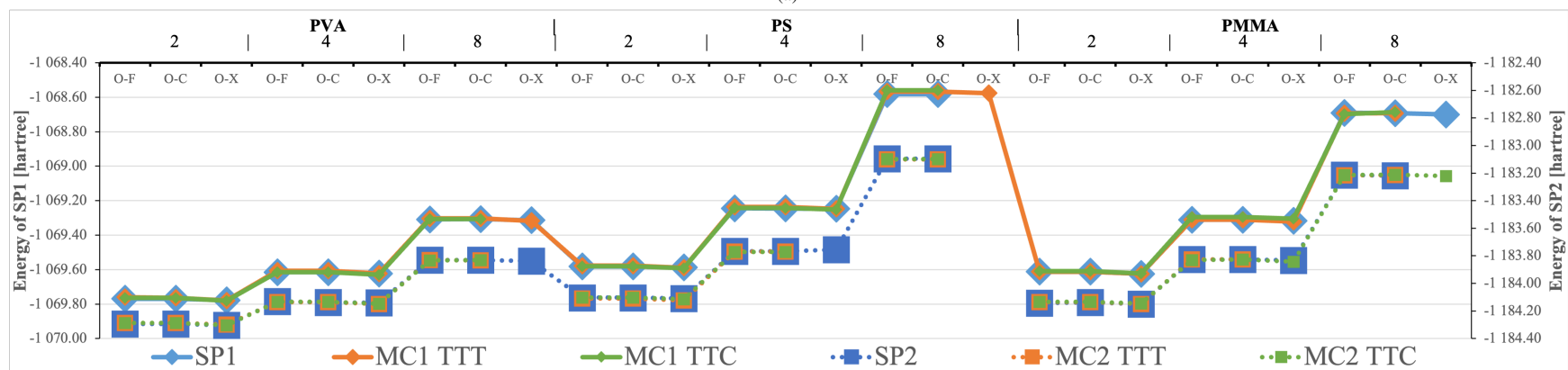
A.2.3 Energie spiropiranów



Rysunek S-31: Wpływ metody obliczeń na wzajemne relacje energetyczne w zależności od otoczenia cząsteczki dla obu badanych spiropiranów.



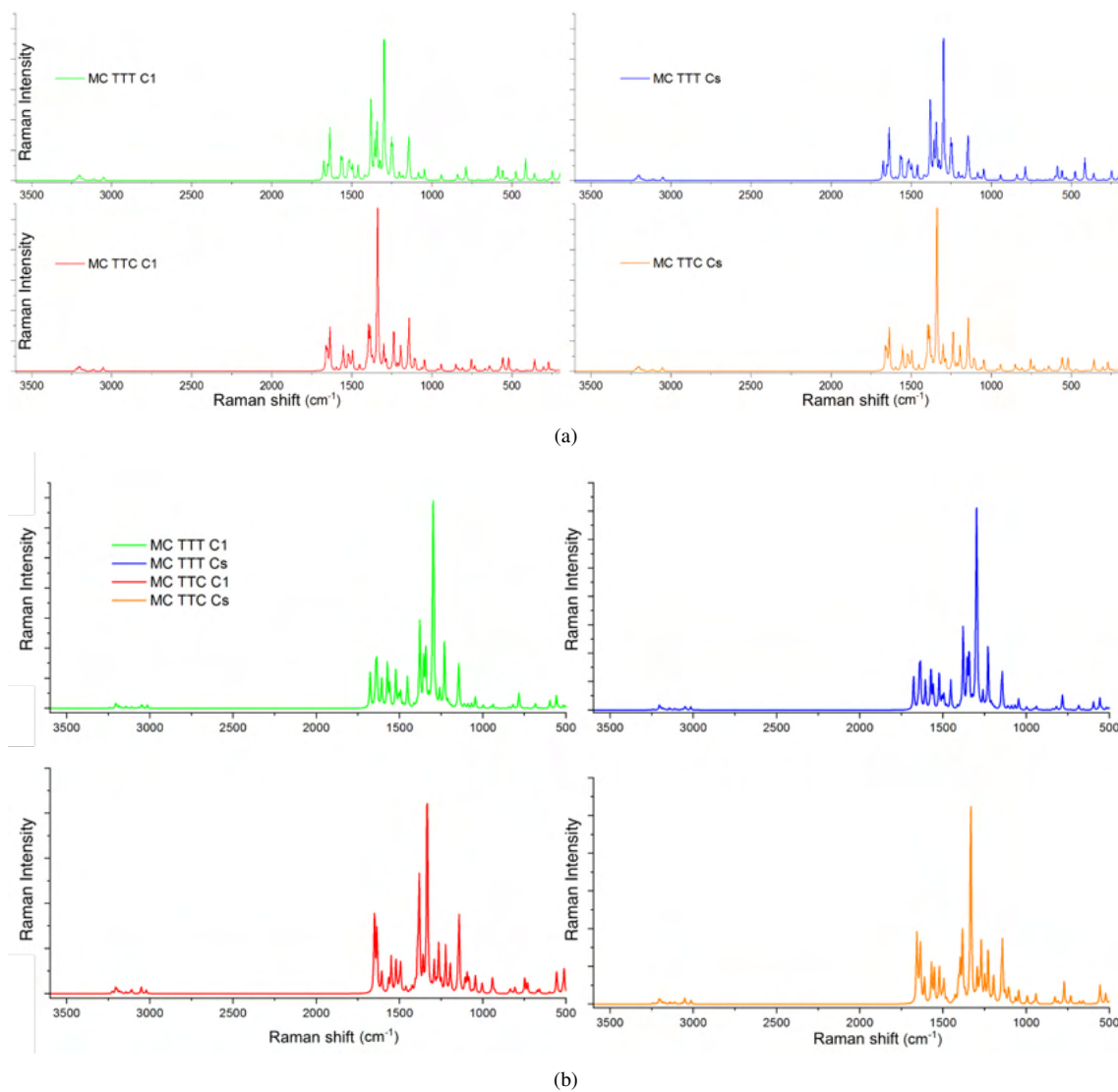
(a)



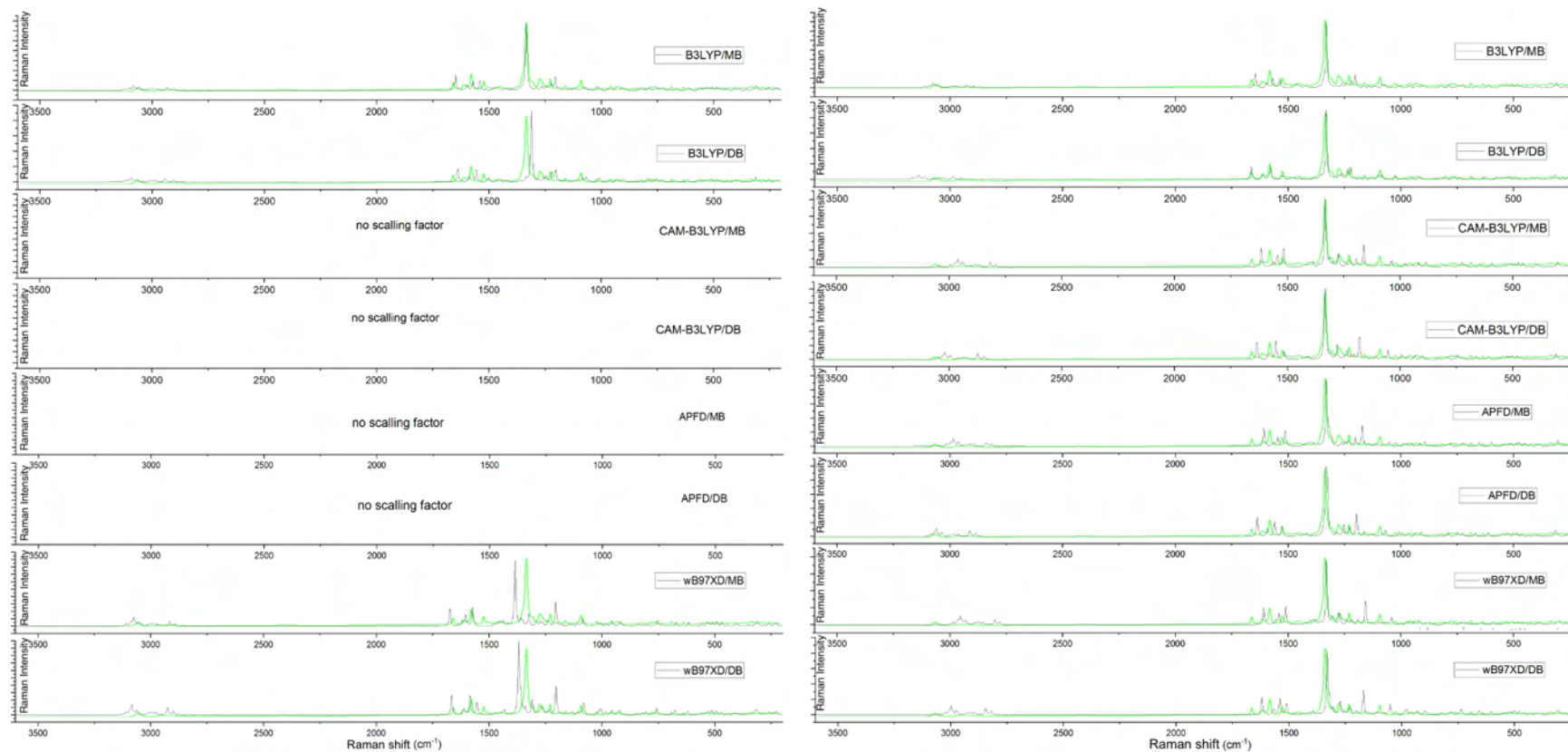
(b)

Rysunek S-32: Zestawienie energii całkowitej cząsteczek w modelu ONIOM wyliczonych metodą B3LYP dla: (a) – MB; (b) – DB.

A.2.4 Symulacja widm



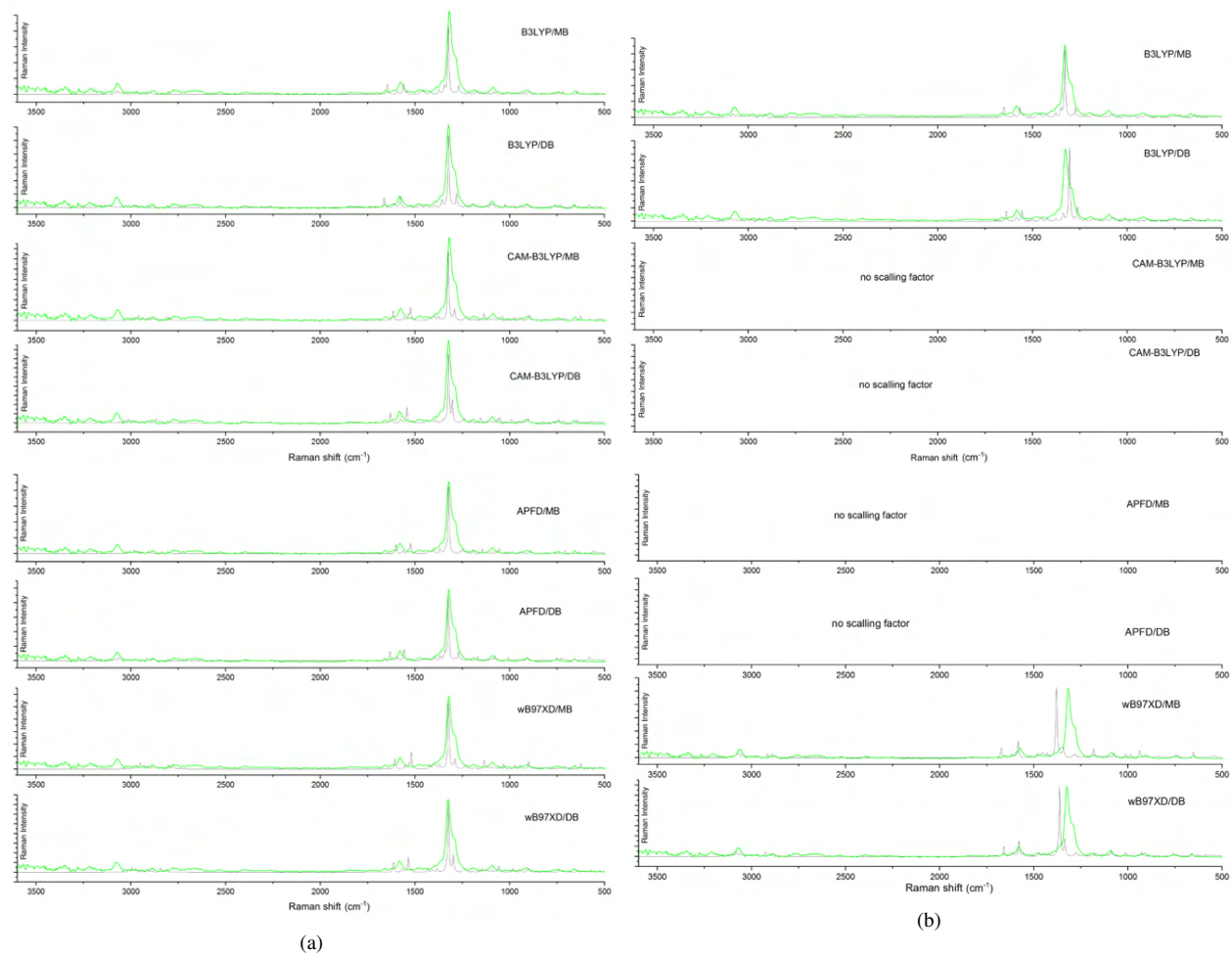
Rysunek S-33: Wyniki symulacji widm Ramana dla badanych swobodnych cząsteczek merocyjanin wyliczonych metodą B3LYP/DB dla wszystkich badanych izomerów MC bez skalowania częstości dla: (a) – SP1; (b) – SP2.



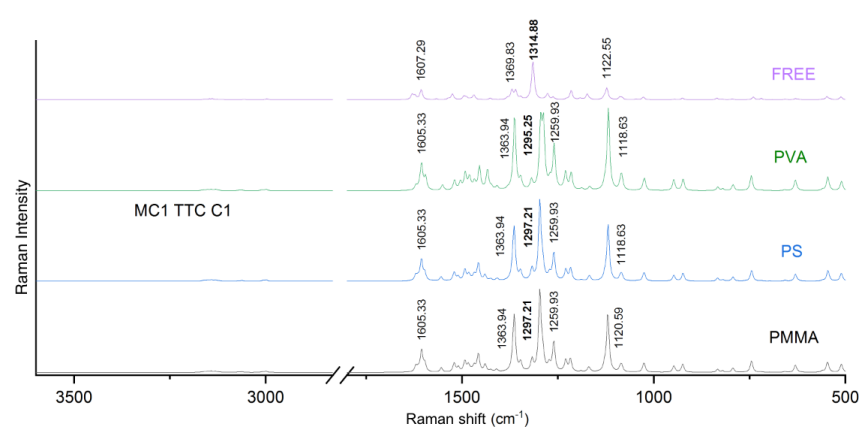
(a)

(b)

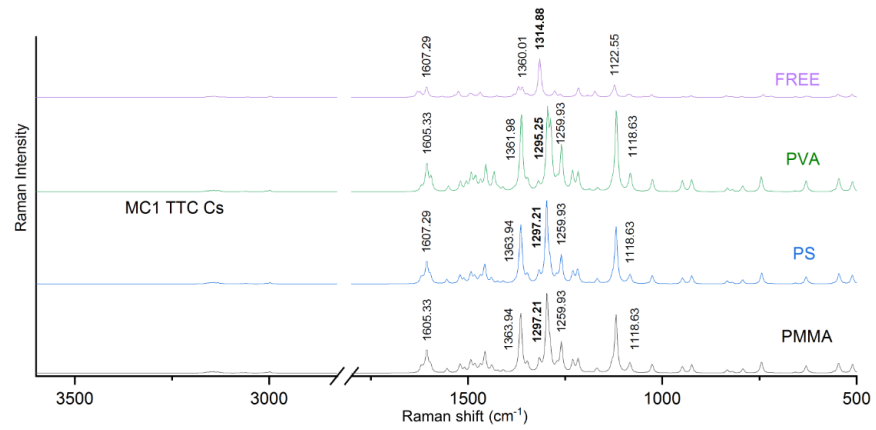
Rysunek S-34: Analiza czynników skalujących dla widm Ramana dla cząsteczki SP1 dla czynników skalujących: (a) – dla danej metody (z repozytorium CCCDB [279]); (b) – ustalonych dla pojedynczego przypadku w wyniku zestawienia widma wyliczonego z widmem eksperymentalnym. Dla MB wybrano 6-31G*, dla DB wybrano 6-311G*. Na zielono widmo eksperymentalne proszku SP1.



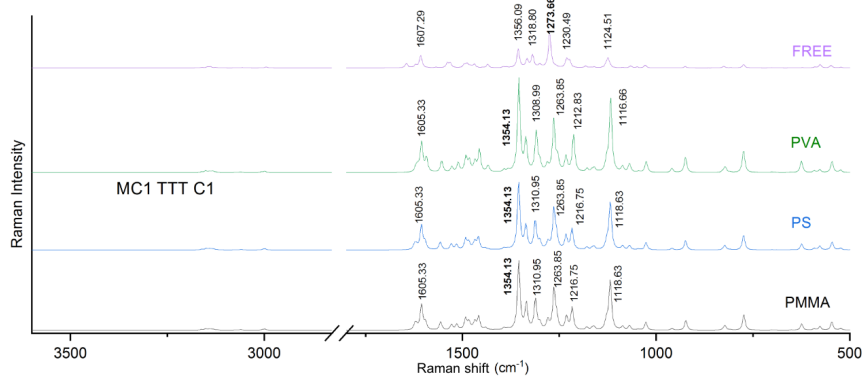
Rysunek S-35: Analiza czynników skalujących dla widm Ramana dla cząsteczki SP2 dla czynników skalujących: (a) – ustalonych dla pojedynczego przypadku w wyniku zestawienia widma wyliczonego z widmem eksperymentalnym (b) – dla danej metody (z repozytorium CCCBDB [279]). Dla MB wybrano 6-31G*, dla DB wybrano 6-311G*. Na zielono widmo eksperymentalne proszku SP2.



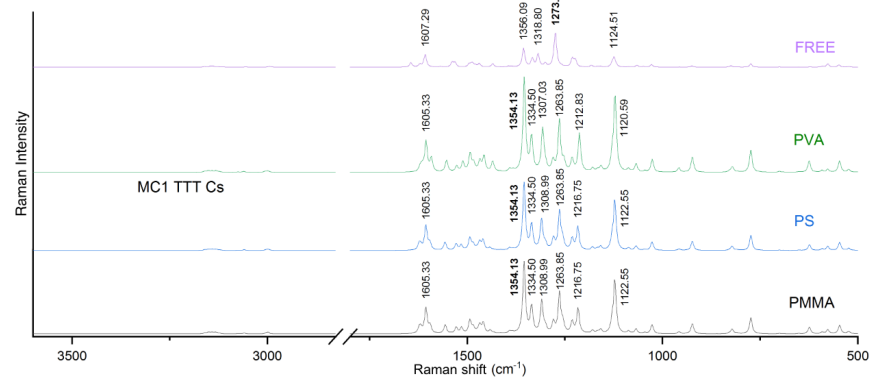
(a)



(b)

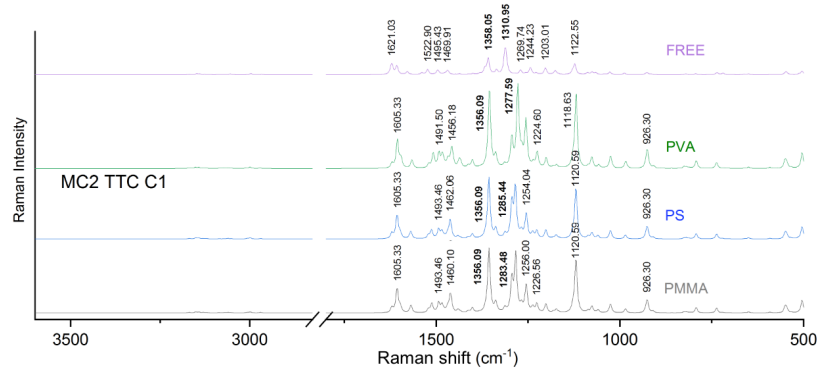


(c)

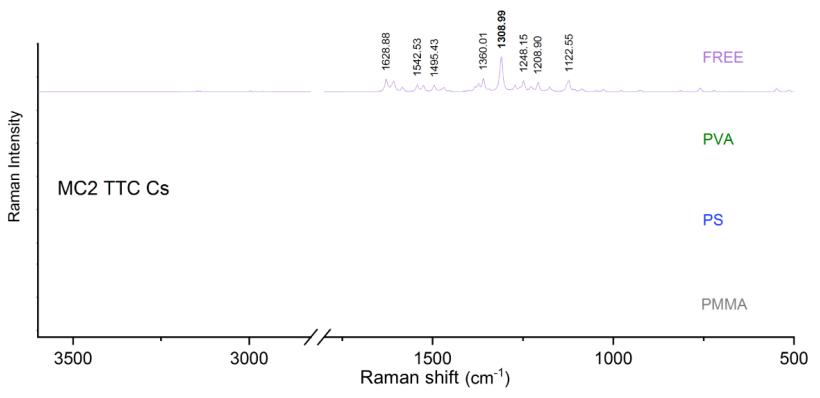


(d)

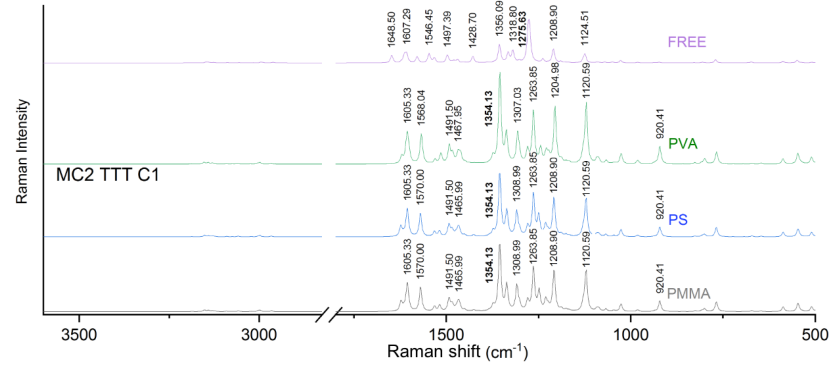
Rysunek S-36: Wyniki symulacji widm Ramana przeprowadzonych dla „roboczego” czynnika skalującego dla metody B3LYP/DB dla cząsteczki: (a) – MC1-TTC C₁; (b) – MC1-TTC C_s; (c) – MC1-TTT C₁; (d) – MC1-TTT C_s.



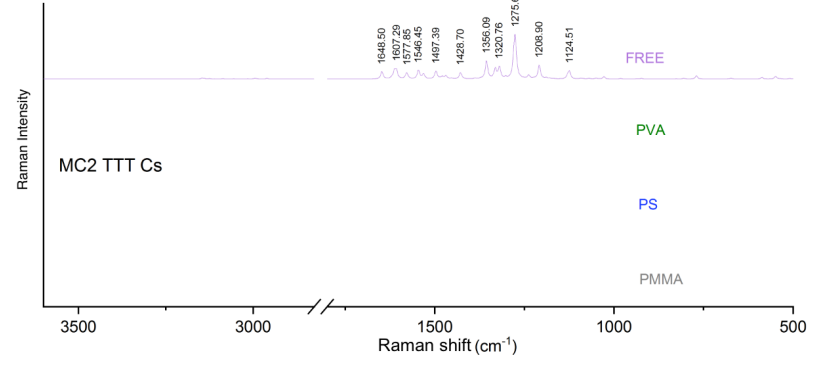
(a)



(b)

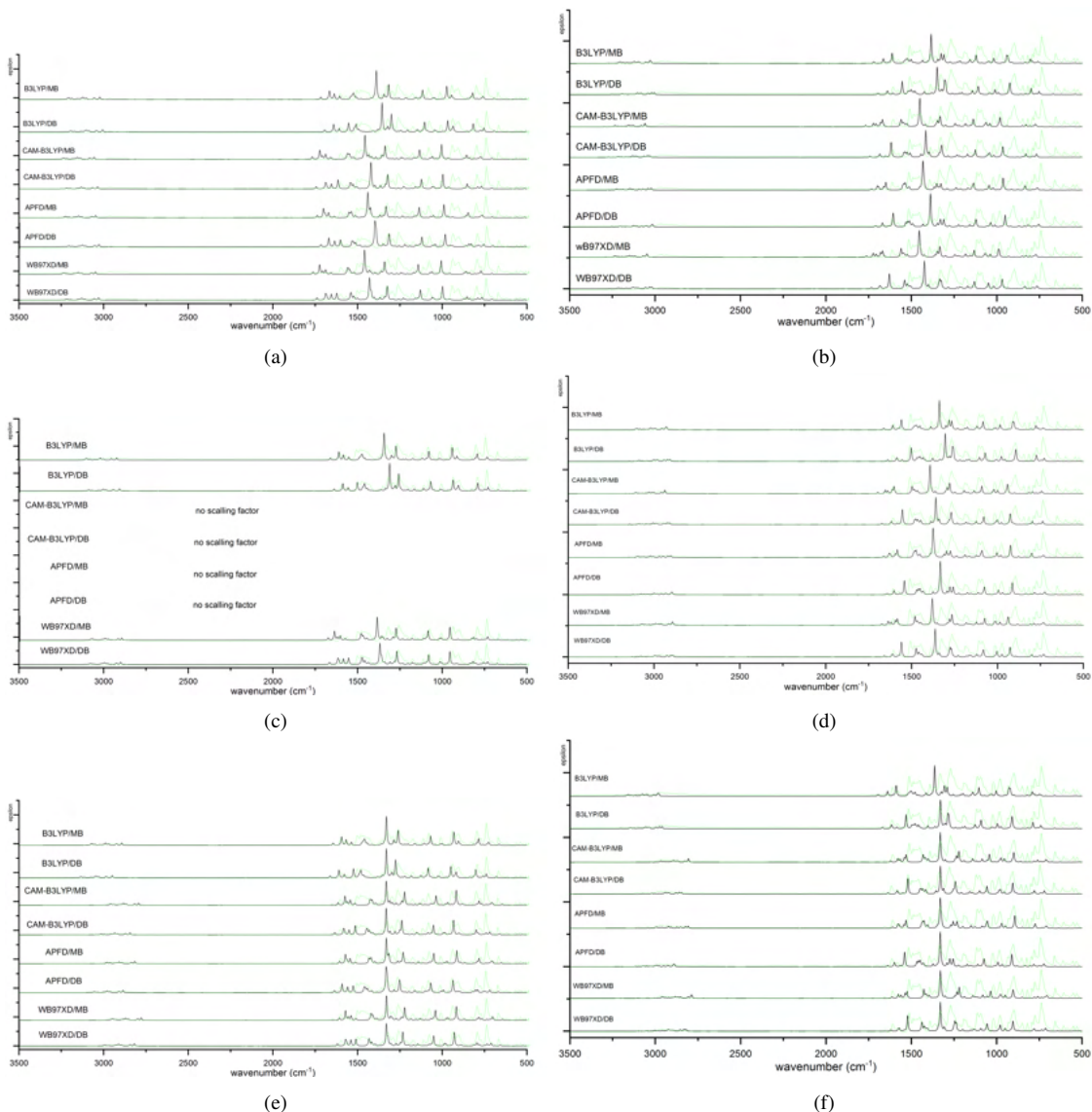


(c)

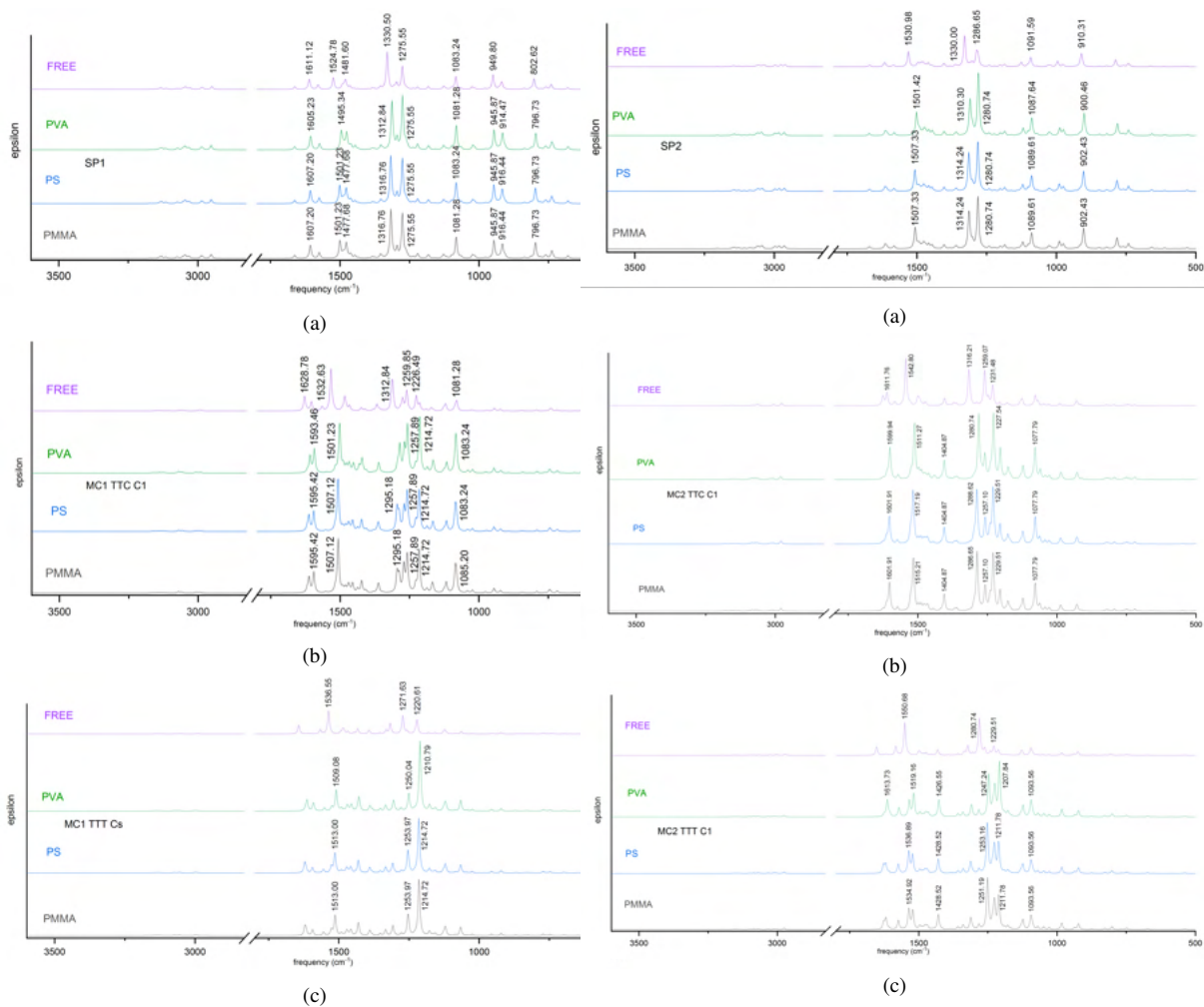


(d)

Rysunek S-37: Wyniki symulacji widm Ramana przeprowadzonych dla „roboczego” czynnika skalującego dla metody B3LYP/DB dla cząsteczki: (a) – MC2 TTC C₁; (b) – MC2 TTC C_s; (c) – MC2 TTT C₁; (d) – MC2 TTT C_s.

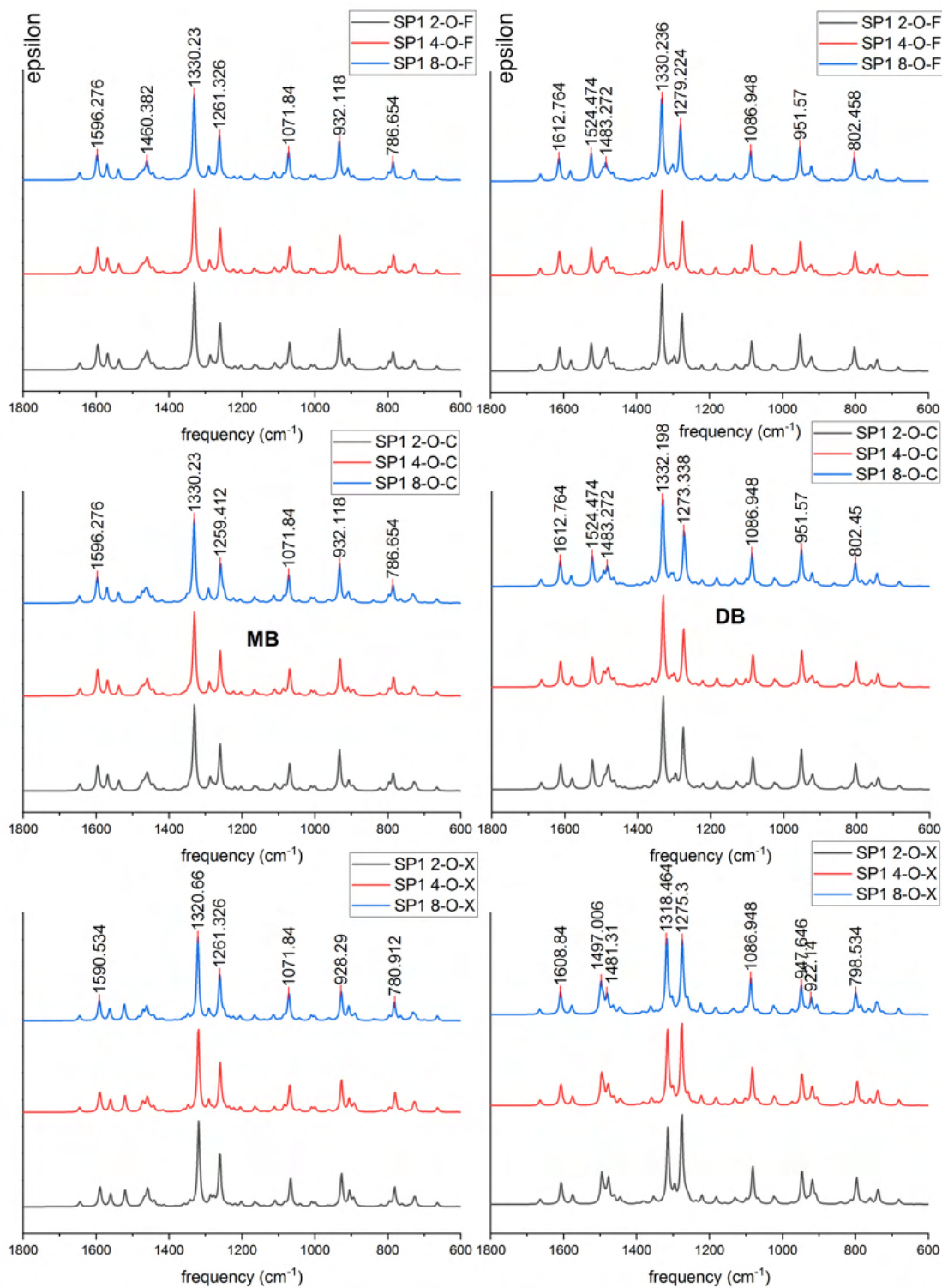


Rysunek S-38: Analiza czynników skalujących dla widm IR dla cząsteczek SP: (a) oraz (b) – bez zastosowania czynnika skalującego – widmo „czyste” odpowiednio dla SP1 (a) oraz SP2 (b); (c) oraz (d) – dla danej metody (z repozytorium CCCBDB [279]): dla MB wybrano 6-31G*, dla DB wybrano 6-311G* odpowiednio dla SP1 (c) i SP2 (d); (e) oraz (f) – ustalonych dla pojedynczego przypadku w wyniku zestawienia widma wyliczonego z widmem eksperymentalnym. Na zielono widmo eksperymentalne proszku odpowiednio SP1 oraz SP2.

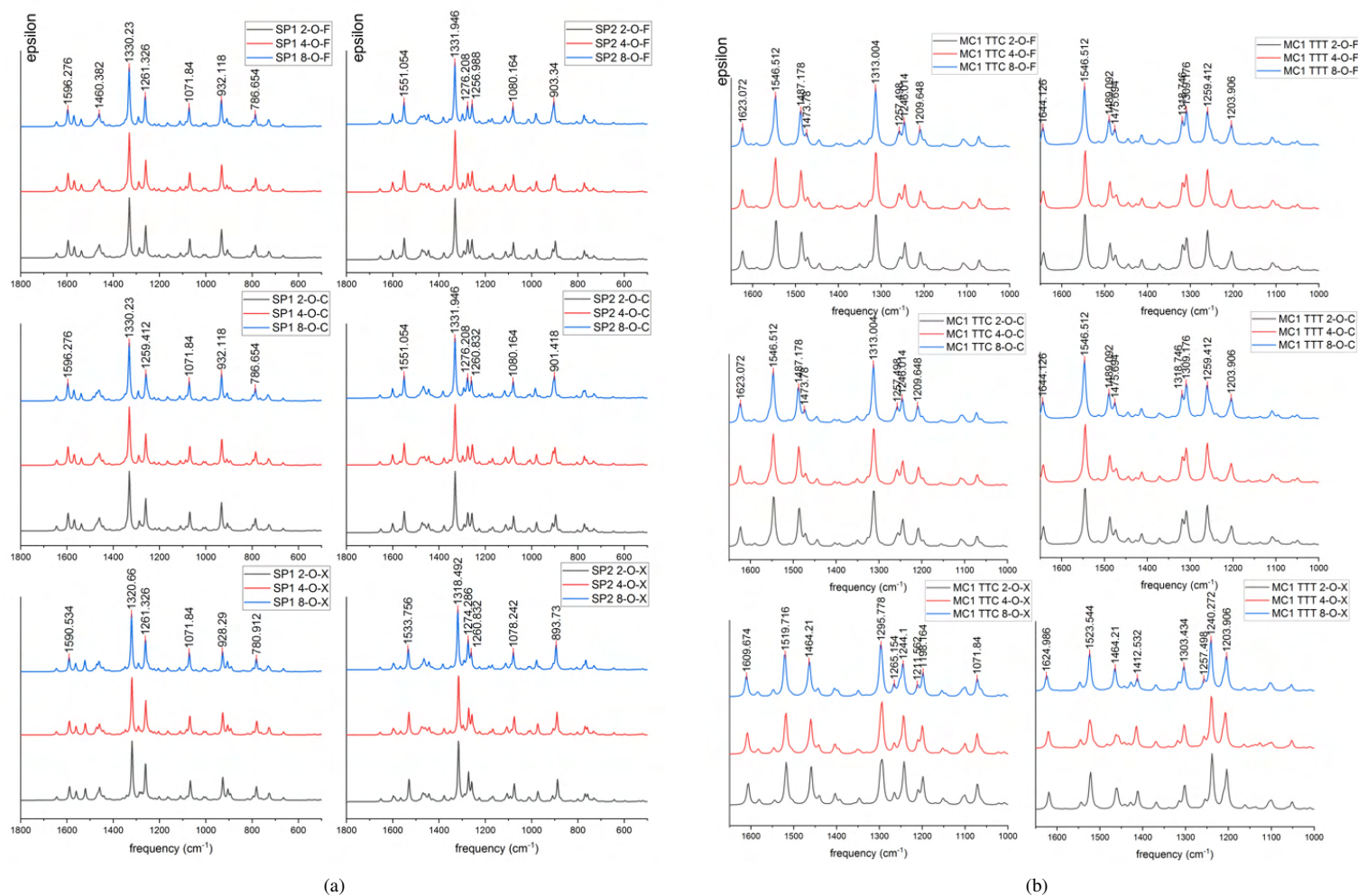


Rysunek S-39: Wyniki symulacji widm IR przeprowadzonych dla „roboczego” czynnika skalującego dla metody B3LYP/DB dla cząsteczki: (a) – SP1; (b) – MC1-TTC C₁; (c) – MC1-TTT C₆.

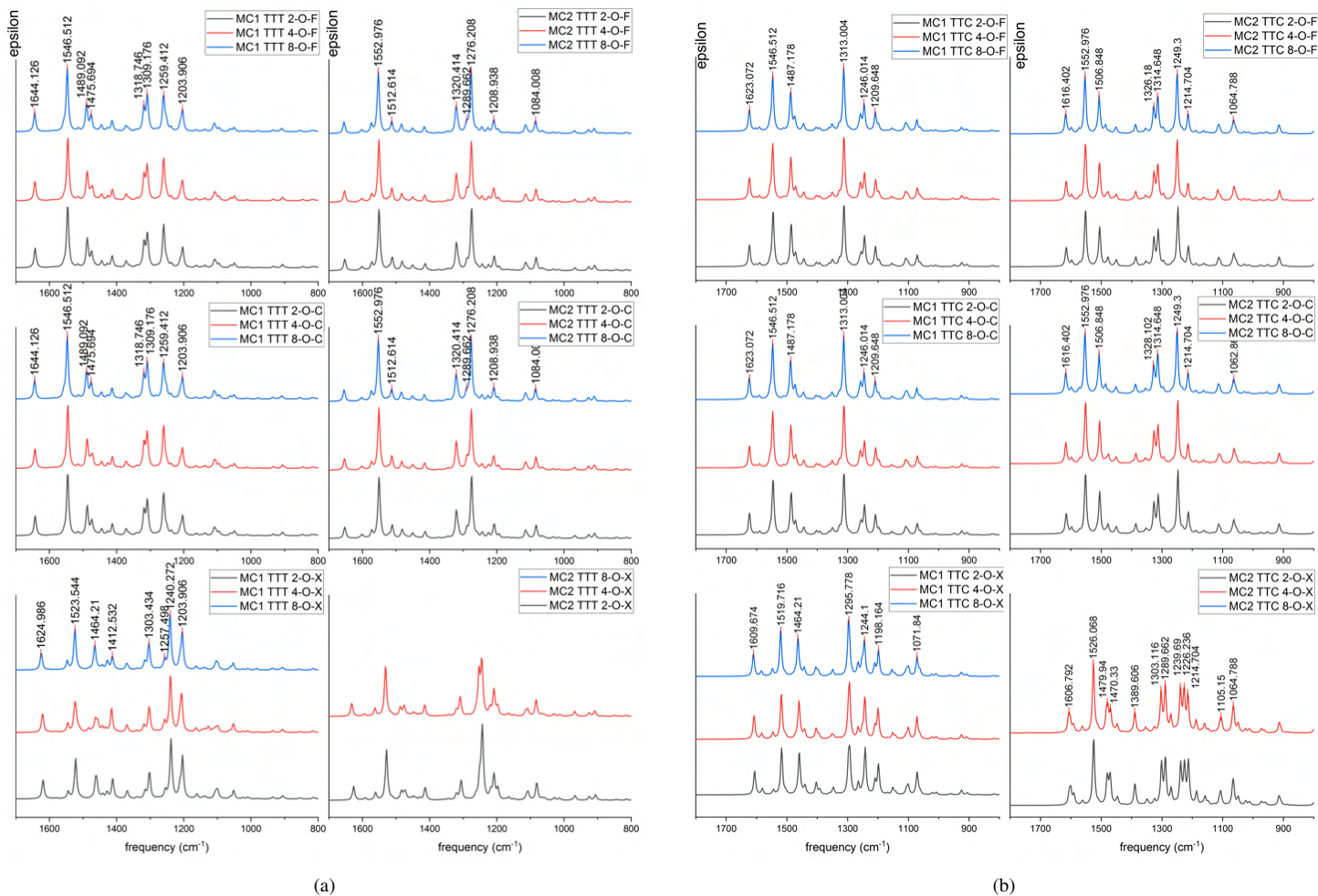
Rysunek S-40: Wyniki symulacji widm IR przeprowadzonych dla „roboczego” czynnika skalującego dla metody B3LYP/DB dla cząsteczki: (a) – MC2 TTC C₁; (b) – MC2 TTT C₁.



Rysunek S-41: Wpływ użytej bazy funkcyjnej na rezultaty symulacji widm IR w zależności od typu obliczeń na przykładzie cząsteczki SP1 w otoczeniu merów PVA; ze względu na czytelność rysunku wybrano fragment widma 1800-500 cm⁻¹ – pozostała część widma nie ulega widocznym zmianom jakościowym (tzn. zmianom wzajemnych wysokości pików). Lewa kolumna: MB, prawa kolumna: DB.



Rysunek S-42: Porównanie wyników symulacji widm IR na przykładzie obliczeń B3LYP/MB w otoczeniu merów PVA dla: (a) – różnych form zamkniętych spiropiranu; (b) – izomerów MC1. Ze względu na czytelność rysunku wybrano fragment widma 1800-500 cm^{-1} – pozostała część widma nie ulega widocznym zmianom jakościowym (tzn. zmianom wzajemnych wysokości pików).



Rysunek S-43: Porównanie wyników symulacji widm IR na przykładzie obliczeń B3LYP/MB w otoczeniu merów PVA dla dwóch cząsteczek merocyanin: (a) – TTT; (b) – TTC. Ze względu na czytelność rysunku wybrano fragment widma $1800\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ – pozostała część widma nie ulega widocznym zmianom jakościowym (tzn. zmianom wzajemnych wysokości pików).



Bibliografia

Żeby napisać jedno własne zdanie,
trzeba przeczytać tysiące cudzych

Ryszard Kapuściński

- [1] L. Kortekaas and W. R. Browne, “The evolution of spiropyran: fundamentals and progress of an extraordinarily versatile photochrome,” *Chemical Society Reviews*, vol. 48, no. 12, pp. 3406–3424, 2019.
- [2] T. J. Feuerstein, R. Müller, C. Barner-Kowollik, and P. W. Roesky, “Investigating the photochemistry of spiropyran metal complexes with online led-nmr,” *Inorganic Chemistry*, vol. 58, no. 22, pp. 15 479–15 486, 2019, PMID: 31656068. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02547>
- [3] H. Mustroph, “Merocyanine dyes,” *Physical Sciences Reviews*, p. 20200145, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1515/psr-2020-0145>
- [4] A. Tork, F. Boudreault, M. Roberge, A. M. Ritcey, R. A. Lessard, and T. V. Galstian, “Photochromic behavior of spiropyran in polymer matrices,” *Applied optics*, vol. 40, no. 8, pp. 1180–1186, 2001.
- [5] R. Klajn, “Spiropyran-based dynamic materials,” *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 1, pp. 148–184, 2014.
- [6] L. Lin, Z. Zhang, Z. Lu, Y. Guo, and M. Liu, “Two-photon-induced isomerization of spiropyran/merocyanine at the air/water interface probed by second harmonic generation,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 120, no. 40, pp. 7859–7864, 2016. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpca.6b08053>
- [7] W. Tian and J. Tian, “An insight into the solvent effect on photo-, solvato-chromism of spiropyran through the perspective of intermolecular interactions,” *Dyes and Pigments*, vol. 105, pp. 66 – 74, 2014. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720814000278>
- [8] A. Abdollahi, Z. Alinejad, and A. R. Mahdavian, “Facile and fast photosensing of polarity by stimuli-responsive materials based on spiropyran for reusable sensors: a physico-chemical study on the interactions,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, pp. 6588–6600, 2017. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C7TC02232H>
- [9] K. Matsuura, K. Kuboyama, and T. Ougizawa, “Effect of tetrahydrofuran on poly (methyl methacrylate) and silica in the interfacial regions of polymer nanocomposites,” *Polymer Journal*, vol. 52, no. 10, pp. 1203–1210, 2020.
- [10] D.-q. Hu, W.-j. Wang, R.-r. Wang, B. Yang, and B. Yu, “Hydrogen bond effect in nonlinear optical properties of azobenzene derivatives,” *Chinese Journal of Chemical Physics*, vol. 28, no. 5, p. 645, 2015.
- [11] M. Sommer, “Substituent effects control spiropyran–merocyanine equilibria and mechanochromic utility,” *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 42, no. 1, p. 2000597, 2021.

- [12] K. Deshmukh, M. B. Ahamed, R. Deshmukh, S. K. Pasha, P. Bhagat, and K. Chidambaram, "Biopolymer composites with high dielectric performance: interface engineering," in *Biopolymer composites in electronics*. Elsevier, 2017, pp. 27–128.
- [13] R. Nagarkar and J. Patel, "Polyvinyl alcohol: A comprehensive study," *Acta Scientific Pharmaceutical Sciences*, vol. 3, no. 4, pp. 34–44, 2019.
- [14] J. Muzzy, "2.02 - thermoplastics—properties," in *Comprehensive Composite Materials*, A. Kelly and C. Zweben, Eds. Oxford: Pergamon, 2000, pp. 57–76. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0080429939001273>
- [15] R. Li, G. Wu, Y. Hao, J. Peng, and M. Zhai, "Chapter five - radiation degradation or modification of poly(tetrafluoroethylene) and natural polymers," in *Radiation Technology for Advanced Materials*, G. Wu, M. Zhai, and M. Wang, Eds. Academic Press, 2019, pp. 141–182. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128140178000056>
- [16] M. Aslam, M. A. Kalyar, and Z. A. Raza, "Polyvinyl alcohol: A review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites," *Polymer Engineering & Science*, vol. 58, no. 12, pp. 2119–2132, 2018.
- [17] A. Barui, "Synthetic polymeric gel," in *Polymeric Gels*. Elsevier, 2018, pp. 55–90.
- [18] M. Niaounakis, "3 - polymers used in flexible packaging," in *Recycling of Flexible Plastic Packaging*, ser. Plastics Design Library, M. Niaounakis, Ed. William Andrew Publishing, 2020, pp. 57–96. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128163351000037>
- [19] D. E. Heath and S. L. Cooper, "Chapter i.2.2 - polymers: Basic principles," in *Biomaterials Science (Third Edition)*, third edition ed., B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, and J. E. Lemons, Eds. Academic Press, 2013, pp. 64–79. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080877808000085>
- [20] Z. Zhifeng and Q. Kun, "Effects of the molecular structure of polyvinyl alcohol on the adhesion to fibre substrates," *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, vol. 15, no. 1, p. 82, 2007.
- [21] S. A. Begum, A. V. Rane, and K. Kanny, "Applications of compatibilized polymer blends in automobile industry," in *Compatibilization of Polymer Blends*. Elsevier, 2020, pp. 563–593.
- [22] K. Nagasawa, M. Honjoh, T. Takada, H. Miyake, and Y. Tanaka, "Electric charge accumulation in polar and non-polar polymers under electron beam irradiation," *IEEE Transactions on Fundamentals and Materials*, vol. 130, no. 12, pp. 1105–1112, 2010.
- [23] K. Gomes de Castro Monsroes, A. Oliveira da Silva, S. de Sant' Ana Oliveira, R. P. Weber, P. F. Filho, and S. N. Monteiro, "Influence of ultraviolet radiation on polystyrene," *Journal of Materials Research and Technology*, 2021. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785421003793>
- [24] B. T. Ho, T. K. Roberts, and S. Lucas, "An overview on biodegradation of polystyrene and modified polystyrene: the microbial approach," *Critical reviews in biotechnology*, vol. 38, no. 2, pp. 308–320, 2018.
- [25] T. Zhou and J. Yan, "8 - glass molding process for microstructures," in *Microfabrication and Precision Engineering*, ser. Woodhead Publishing Reviews: Mechanical Engineering Series, J. P. Davim, Ed. Woodhead Publishing, 2017, pp. 213–262. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857094858000085>
- [26] O. S. Manoukian, N. Sardashti, T. Stedman, K. Gailiunas, A. Ojha, A. Penalosa, C. Mancuso, M. Hobert, and S. G. Kumbar, "Biomaterials for tissue engineering and regenerative medicine," in *Encyclopedia of Biomedical Engineering*, R. Narayan, Ed. Oxford: Elsevier, 2019, pp. 462–482. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128012383640989>
- [27] A. Yadigarli, Q. Song, S. I. Druzhinin, and H. Schönherr, "Probing of local polarity in poly (methyl methacrylate) with the charge transfer transition in Nile red," *Beilstein journal of organic chemistry*, vol. 15, no. 1, pp. 2552–2562, 2019.
- [28] B. Kronberg and P. Stenius, "The effect of surface polarity on the adsorption of nonionic surfactants. I. thermodynamic considerations," *Journal of colloid and interface science*, vol. 102, no. 2, pp. 410–417, 1984.
- [29] F. C. Campbell, *Structural Composite Materials*. ASM international, 2010.
- [30] T. Duy Tran, M. Dang Nguyen, C. Thuc, H. H. Thuc, and T. Dang Tan, "Study of mechanical properties of composite material based on polypropylene and Vietnamese rice husk filler," *Journal of Chemistry*, vol. 2013, 2013.
- [31] "Composite materials," rSC Advancing the Chemical Sciences. [Online]. Available: <https://www.rsc.org/Education/Teachers/Resources/Inspirational/Resources/4.3.1.pdf>
- [32] E. C. Botelho, R. A. Silva, L. C. Pardini, and M. C. Rezende, "A review on the development and properties of continuous fiber/epoxy/aluminum hybrid composites for aircraft structures," *Materials Research*, vol. 9, no. 3, pp. 247–256, 2006.

- [33] G. Mahajan and V. Aher, "Composite material: a review over current development and automotive application," *International journal of scientific and research publications*, vol. 2, no. 11, pp. 1–5, 2012.
- [34] L. Hollaway, *Introduction*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1993, pp. 1–11. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/978-94-011-2136-1_1
- [35] S. K. Thandalam, S. Ramanathan, and S. Sundarajan, "Synthesis, microstructural and mechanical properties of ex situ zircon particles (ZrSiO₄) reinforced metal matrix composites (MMCs): a review," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 4, no. 3, pp. 333–347, 2015.
- [36] M. Hasan, J. Zhao, and Z. Jiang, "Micromanufacturing of composite materials: a review," *International Journal of Extreme Manufacturing*, vol. 1, no. 1, p. 012004, 2019.
- [37] R. Bielawski, "Badanie i modelowanie połączeń nitowych w lotniczych strukturach kompozytowych," Rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska, 2016.
- [38] "Laminate specification and characterization: Composite bridge decking," raport nr FHWA-HIF-12-020 ze stycznia 2012 autorstwa S.R. Ayers. [Online]. Available: https://www.fhwa.dot.gov/hfl/partnerships/composite_bridge/specifications_report.pdf
- [39] L. Hollaway, *Characterization and mechanism of fibre matrix materials*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1993, pp. 12–62. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/978-94-011-2136-1_2
- [40] R. Younes, A. Hallal, F. Fardoun, and F. H. Chehade, "Comparative review study on elastic properties modeling for unidirectional composite materials," *Composites and their properties*, vol. 17, pp. 391–408, 2012.
- [41] J. Bieniaś, *Struktura i właściwości materiałów kompozytowych*. Katedra Inżynierii Materiałowej, Politechnika Lubelska, 2002.
- [42] Z.-M. Dang, J.-K. Yuan, J.-W. Zha, T. Zhou, S.-T. Li, and G.-H. Hu, "Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer–matrix composites," *Progress in Materials Science*, vol. 57, no. 4, pp. 660–723, 2012.
- [43] "Shear resistance-priority hypothesis." [Online]. Available: <https://teambone.com/education-basic/shear-resistance-priority-hypothesis/>
- [44] A. C. Orifici, I. Herszberg, and R. S. Thomson, "Review of methodologies for composite material modelling incorporating failure," *Composite structures*, vol. 86, no. 1-3, pp. 194–210, 2008.
- [45] L. Hollaway, *Laminate theory: macroanalyses of composite laminates*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1993, pp. 63–95. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/978-94-011-2136-1_3
- [46] K. J. Narayana and R. G. Burela, "A review of recent research on multifunctional composite materials and structures with their applications," *Materials Today: Proceedings*, vol. 5, no. 2, Part 1, pp. 5580 – 5590, 2018, 7th International Conference of Materials Processing and Characterization, March 17-19, 2017. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785317331280>
- [47] Y. Xiao, W. Qiao, H. Fukuda, and H. Hatta, "The effect of embedded devices on structural integrity of composite laminates," *Composite Structures*, vol. 153, pp. 21–29, 2016.
- [48] M.-U. Saeed, B.-B. Li, and Z.-F. Chen, "Mechanical effects of microchannels on fiber-reinforced composite structure," *Composite Structures*, vol. 154, pp. 129 – 141, 2016. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263822316312818>
- [49] V. Chillara, L. Headings, and M. Dapino, "Multifunctional composites with intrinsic pressure actuation and prestress for morphing structures," *Composite Structures*, vol. 157, pp. 265 – 274, 2016. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263822316305852>
- [50] W. J. O'Brien, "A study of lithopone," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 19, no. 2, pp. 113–144, 1915. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/j150155a002>
- [51] J. Goshorn and C. Black, "A study of lithopone darkening," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 21, no. 4, pp. 348–349, 1929.
- [52] H. Dürr and H. Bouas-Laurent, *Photochromism: Molecules and Systems*, 1st ed. Amsterdam: Elsevier Science, 2003, ISBN: 0-444-51322-1.
- [53] J. Crano and R. Gugliemetti, *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. Volume 1: Main Photochromic Families*. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2002, ISBN: 0-3064-5882-9.
- [54] A. Belhboub, F. Boucher, and D. Jacquemin, "An ab initio investigation of photoswitches adsorbed onto metal oxide surfaces: the case of donor–acceptor stenhouse adduct photochromes on TiO₂ anatase," *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, pp. 1624–1631, 2017. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C6TC05297E>
- [55] J. Gorzynski Smith, *Pericyclic Reactions*. New York: McGraw-Hill Education, 2017, pp. 1076–1078. [Online]. Available: <https://www.mheducation.com/highered/product/organic-chemistry-smith/M9780078021558.html>

- [56] X. Zhang, L. Hou, and P. Samorì, "Coupling carbon nanomaterials with photochromic molecules for the generation of optically responsive materials," *Nature communications*, vol. 7, no. 1, pp. 1–14, 2016.
- [57] F. M. Raymo and M. Tomasulo, "Electron and energy transfer modulation with photochromic switches," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 34, pp. 327–336, 2005. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/B400387J>
- [58] M. Kathan and S. Hecht, "Photoswitchable molecules as key ingredients to drive systems away from the global thermodynamic minimum," *Chemical Society Reviews*, vol. 46, no. 18, pp. 5536–5550, 2017.
- [59] J. Piard, "Influence of the solvent on the thermal back reaction of one spiropyran," *Journal of Chemical Education*, vol. 91, no. 12, pp. 2105–2111, 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ed4005003>
- [60] M. Natali and S. Giordani, "Molecular switches as photocontrollable "smart" receptors," *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 10, pp. 4010–4029, 2012.
- [61] T. Feczko and B. Voncina, "Organic nanoparticulate photochromes," *Current Organic Chemistry*, vol. 17, no. 16, pp. 1771–1789, 2013.
- [62] H. Schwartz, U. Ruscowitz, and L. Heinke, "Smart nanoporous metal–organic frameworks by embedding photochromic molecules—state of the art and future perspectives," *Photochemical & photobiological sciences*, vol. 17, no. 7, pp. 864–873, 2018.
- [63] N. P. Ernstring and T. Arthen-Engeland, "Photochemical ring-opening reaction of indolinespiroprans studied by subpicosecond transient absorption," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 95, no. 14, pp. 5502–5509, 1991. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/j100167a027>
- [64] N. A. Murugan, S. Chakrabarti, and H. Ågren, "Solvent dependence of structure, charge distribution, and absorption spectrum in the photochromic merocyanine-spiropyran pair," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, no. 14, pp. 4025–4032, 2011, pMID: 21417244. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/jp2004612>
- [65] L.-N. Fu, B. Leng, Y.-S. Li, and X.-K. Gao, "Photoresponsive organic field-effect transistors involving photochromic molecules," *Chinese Chemical Letters*, vol. 27, no. 8, pp. 1319–1329, 2016.
- [66] A. Abdollahi, H. Roghani-Mamaqani, and B. Razavi, "Stimuli-chromism of photoswitches in smart polymers: Recent advances and applications as chemosensors," *Progress in Polymer Science*, vol. 98, p. 101149, 2019.
- [67] J. Buback, M. Kullmann, F. Langhojer, P. Nuernberger, R. Schmidt, F. Würthner, and T. Brixner, "Ultrafast bidirectional photoswitching of a spiropyran," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 46, pp. 16 510–16 519, 2010, pMID: 21047082. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ja1062746>
- [68] A. Fihey, A. Perrier, W. R. Browne, and D. Jacquemin, "Multiphotochromic molecular systems," *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 11, pp. 3719–3759, 2015.
- [69] I. Gómez, M. Reguero, and M. A. Robb, "Efficient photochemical merocyanine-to-spiropyran ring closure mechanism through an extended conical intersection seam. a model CASSCF/CASPT2 study," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, no. 11, pp. 3986–3991, 2006, pMID: 16539421. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/jp056208u>
- [70] Kohl-Landgraf, J., Braun, M., Özçoban, C., Goncalves, D.P.N., Heckel, A., and Wachtveitl, J., "Dynamics of a photochromic spiropyran under aqueous conditions," *EPJ Web of Conferences*, vol. 41, p. 05009, 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1051/epjconf/20134105009>
- [71] W. Shi and H. Ma, "Spectroscopic probes with changeable π -conjugated systems," *Chemical Communications*, vol. 48, no. 70, pp. 8732–8744, 2012.
- [72] B. S. Lukyanov and M. B. Lukyanova, "Spiroprans: Synthesis, properties, and application. (review)," *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, vol. 41, no. 3, pp. 281–311, Mar 2005. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s10593-005-0148-x>
- [73] H. Mustroph, "Potential-energy surfaces, the born–oppenheimer approximations, and the franck–condon principle: Back to the roots," *ChemPhysChem*, vol. 17, no. 17, pp. 2616–2629, 2016. [Online]. Available: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cphc.201600243>
- [74] A. Eilmes, "Spiropyran to merocyanine conversion: Explicit versus implicit solvent modeling," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 117, no. 12, pp. 2629–2635, 2013, pMID: 23458669. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/jp3117209>
- [75] T. Bian, Z. Chu, and R. Klajn, "The many ways to assemble nanoparticles using light," *Advanced Materials*, vol. 32, no. 20, p. 1905866, 2019.
- [76] E. Katz, "Modified electrodes and electrochemical systems switchable by light signals," *Electroanalysis*, vol. 30, no. 5, pp. 759–797, 2018.
- [77] W. Chen, Y. Pan, J. Chen, F. Ye, S. H. Liu, and J. Yin, "Stimuli-responsive organic chromic materials with near-infrared emission," *Chinese Chemical Letters*, vol. 29, no. 10, pp. 1429–1435, 2018.

- [78] M. Li, Q. Zhang, Y.-N. Zhou, and S. Zhu, "Let spiropyran help polymers feel force!" *Progress in Polymer Science*, vol. 79, pp. 26–39, 2018.
- [79] S. Zhang, Q. Zhang, B. Ye, X. Li, X. Zhang, and Y. Deng, "Photochromism of spiropyran in ionic liquids: Enhanced fluorescence and delayed thermal reversion," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, no. 17, pp. 6012–6019, 2009, pMID: 19344104. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/jp9004218>
- [80] Y.-N. Zhou, J.-J. Li, Q. Zhang, and Z.-H. Luo, "Light-responsive smart surface with controllable wettability and excellent stability," *Langmuir*, vol. 30, no. 41, pp. 12 236–12 242, 2014, pMID: 25262829. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/la501907w>
- [81] Y. Sheng and J. Leszczynski, "Thermal racemization of spiropyrans: implication of substituent and solvent effects revealed by computational study," *Structural Chemistry*, vol. 25, no. 2, pp. 667–677, Apr 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s11224-013-0374-2>
- [82] M. Zakharova, V. Pimienta, A. Metelitsa, V. Minkin, and J. Micheau, "Thermodynamic and kinetic analysis of metal ion complexation by photochromic spiropyran," *Russian Chemical Bulletin*, vol. 58, no. 7, pp. 1329–1337, 2009.
- [83] V. Guerschais, L. Ordroneau, and H. L. Bozec, "Recent developments in the field of metal complexes containing photochromic ligands: Modulation of linear and nonlinear optical properties," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 254, no. 21, pp. 2533 – 2545, 2010, 18th International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds Sapporo, 2009. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854510000160>
- [84] J. L. Bricks, Y. L. Slominskii, I. D. Panas, and A. P. Demchenko, "Fluorescent J-aggregates of cyanine dyes: basic research and applications review," *Methods and Applications in Fluorescence*, vol. 6, no. 1, p. 012001, dec 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1088%2F2050-6120%2Faa8d0d>
- [85] R. Ramachandran, D. Jung, and A. M. Spokoyny, "Cross-linking dots on metal oxides," *NPG Asia Materials*, vol. 11, no. 1, pp. 1–4, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/s41427-019-0119-9>
- [86] K. Chen and D. Xue, "Reaction route to the crystallization of copper oxides," *Applied Science and Convergence Technology 한국진공학회*, vol. 23, no. 1, pp. 14–26, 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/10.5757/asct.2014.23.1.14>
- [87] R. A. Valiulin, "Agglomeration-aggregation," <https://cheminfographic.wordpress.com/2016/12/20/agglomeration-aggregation/>, 2016, accessed: 2020-08-05.
- [88] W.-C. Xu, S. Sun, and S. Wu, "Photoinduced reversible solid-to-liquid transitions for photoswitchable materials," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 58, no. 29, pp. 9712–9740, 2019.
- [89] L. Yang, H. Tang, and H. Sun, "Progress in photo-responsive polypeptide derived nano-assemblies," *Micromachines*, vol. 9, no. 6, p. 296, 2018.
- [90] M.-L. Mircea, A.-M. Manea, F. Kajzar, and I. Rau, "Tuning nlo susceptibility in functionalized dna," *Advanced Optical Materials*, vol. 4, no. 2, pp. 271–275, 2016.
- [91] D. R. Morim, A. Meeks, A. Shastri, A. Tran, A. V. Shneidman, V. V. Yashin, F. Mahmood, A. C. Balazs, J. Aizenberg, and K. Saravanamuttu, "Opto-chemo-mechanical transduction in photoresponsive gels elicits switchable self-trapped beams with remote interactions," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 117, no. 8, pp. 3953–3959, 2020. [Online]. Available: <https://www.pnas.org/content/117/8/3953>
- [92] J. Bonafacio, M.-L. V. Tse, C.-F. J. Pun, X. Cheng, W. K. E. Chan, A. Boersma, H.-Y. Tam *et al.*, "Characterization of spirooxazine and spiropyran hosted in poly (methyl methacrylate) for germicidal uv source indicator application," 2013.
- [93] T. G. Dane, J. E. Bartenstein, B. Sironi, B. M. Mills, O. Alexander Bell, J. Emyr Macdonald, T. Arnold, C. F. J. Faul, and W. H. Briscoe, "Influence of solvent polarity on the structure of drop-cast electroactive tetra(aniline)-surfactant thin films," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 24 498–24 505, 2016. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C6CP05221E>
- [94] C. S. Kim, S. Lee, E. D. Gomez, J. E. Anthony, and Y.-L. Loo, "Solvent-dependent electrical characteristics and stability of organic thin-film transistors with drop cast bis(triisopropylsilyl)ethynyl pentacene," *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 10, p. 103302, 2008. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.2979691>
- [95] S. R. Forrest, "The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic," *Nature*, vol. 428, no. 6986, pp. 911–918, 2004.
- [96] S. A. Ahmed, R. M. Okasha, K. S. Khairou, T. H. Afifi, A.-A. H. Mohamed, and A. S. Abd-El-Aziz, "Design of thermochromic polynorbornene bearing spiropyran chromophore moieties: Synthesis, thermal behavior and dielectric barrier discharge plasma treatment," *Polymers*, vol. 9, no. 11, 2017. [Online]. Available: <http://www.mdpi.com/2073-4360/9/11/630>

- [97] A. Abdollahi, A. Mouraki, M. H. Sharifian, and A. R. Mahdavian, "Photochromic properties of stimuli-responsive cellulose papers modified by spiropyran-acrylic copolymer in reusable pH-sensors," *Carbohydrate Polymers*, vol. 200, pp. 583 – 594, 2018. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861718309408>
- [98] J. Meng, H. Xu, Z. Li, S. Xu, and C. Yao, "A turn-on spiropyran derivative based reversible photo-driven colorimetric and fluorescent chemosensor for trivalent metal ions," *Tetrahedron*, vol. 73, no. 47, pp. 6637 – 6643, 2017. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040402017310293>
- [99] X. Fang, D. Duan, J. Ye, and K. Li, "A sensitive visual detection of thiamethoxam based on fluorescence resonance energy transfer from $\text{nh}_2\text{-sio}_2$ @ cspbbr3 to merocyanine configuration of spiropyran," *Analytica Chimica Acta*, vol. 1183, p. 338938, 2021.
- [100] H. Xia, K. Xie, and G. Zou, "Advances in spiropyrans/spirooxazines and applications based on fluorescence resonance energy transfer (fret) with fluorescent materials," *Molecules*, vol. 22, no. 12, p. 2236, 2017.
- [101] Y. Jia, S. Wang, W.-J. Wang, B.-G. Li, and S. Zhu, "Design and synthesis of a well-controlled mechanoluminescent polymer system based on fluorescence resonance energy transfer with spiropyran as a force-activated acceptor and nitrobenzoxadiazole as a fluorescent donor," *Macromolecules*, vol. 52, no. 20, pp. 7920–7928, 2019.
- [102] R. Delgado-Macuil, M. Rojas-Lopez, V. Gayou, A. Orduña-Díaz, and J. Diaz-Reyes, "Atr spectroscopy applied to photochromic polymer analysis," *Materials characterization*, vol. 58, no. 8-9, pp. 771–775, 2007.
- [103] R. D. Macuil, M. R. Lopez, A. O. Díaz, and V. C. Pernas, "Spectroscopy analysis of spiropyran-merocyanine molecular transformation," in *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 167, no. 1. IOP Publishing, 2009, p. 012038.
- [104] R. Nordin, A. M. Lazim, and S. A. Hasbullah, "Spectral and photochromic study of spiropyran," in *AIP Conference Proceedings*, vol. 1571, no. 1. American Institute of Physics, 2013, pp. 817–821.
- [105] R. da Costa Duarte, F. da Silveira Santos, B. Bercini de Araújo, R. Cercena, D. Brondani, E. Zapp, P. Fernando Bruno Gonçalves, F. Severo Rodembusch, and A. Gonçalves Dal-Bó, "Synthesis of a 5-carboxy indole-based spiropyran fluorophore: thermal, electrochemical, photophysical and bovine serum albumin interaction investigations," *Chemosensors*, vol. 8, no. 2, p. 31, 2020.
- [106] Y. Xue, J. Tian, W. Tian, K. Zhang, J. Xuan, and X. Zhang, "Spiropyran based recognitions of amines: Uv–vis spectra and mechanisms," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 250, p. 119385, 2021.
- [107] E. Kirchner, D. Bialas, F. Fennel, M. Grüne, and F. Würthner, "Defined merocyanine dye stacks from a dimer up to an octamer by spacer-encoded self-assembly approach," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 141, no. 18, pp. 7428–7438, 2019.
- [108] M. A. Gerkman, S. Yuan, P. Duan, J. Taufan, K. Schmidt-Rohr, and G. G. Han, "Phase transition of spiropyrans: impact of isomerization dynamics at high temperatures," *Chemical Communications*, vol. 55, no. 41, pp. 5813–5816, 2019.
- [109] M. Sabra, "Linear and hyperpolarizabilities of spiropyran and derivatives," *Acta Physica Polonica A*, vol. 115, no. 3, pp. 647–652, 2009.
- [110] P. Zhao, D. Wang, H. Gao, J. Zhang, Y. Xing, Z. Yang, H. Cao, and W. He, "Third-order nonlinear optical properties of the "clicked" closed-ring spiropyrans," *Dyes and Pigments*, vol. 162, pp. 451–458, 2019. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0143720818317121?via%3Dihub>
- [111] L.-H. Zhang, Y. Wang, F. Ma, and C.-G. Liu, "Theoretical studies on photo-triggered second-order nonlinear optical switches in a series of polyoxometalate-spiropyran compounds," *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 716, pp. 245–251, 2012.
- [112] A. Plaquet, M. Guillaume, B. Champagne, F. Castet, L. Ducasse, J.-L. Pozzo, and V. Rodriguez, "In silico optimization of merocyanine-spiropyran compounds as second-order nonlinear optical molecular switches," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, no. 41, pp. 6223–6232, 2008.
- [113] "Growing quality crystals," <http://web.mit.edu/x-ray/crystallize.html>, accessed: 2019-01-03.
- [114] P. Gill, T. T. Moghadam, and B. Ranjbar, "Differential scanning calorimetry techniques: applications in biology and nanoscience," *Journal of biomolecular techniques: JBT*, vol. 21, no. 4, p. 167, 2010.
- [115] G. Höhne, W. F. Hemminger, and H.-J. Flammersheim, *Differential scanning calorimetry, 2nd Edition*. Springer Science & Business Media, 2003.
- [116] O. Koshy, L. Subramanian, and S. Thomas, "Chapter 5 - differential scanning calorimetry in nanoscience and nanotechnology," in *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*, ser. Micro and Nano Technologies, S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah, and R. K. Mishra, Eds. Elsevier, 2017, pp. 109–122. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323461399000050>

- [117] "Differential scanning calorimetry." [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Differential_scanning_calorimetry
- [118] "Skaningowa kalorymetria roznicowa." [Online]. Available: https://pl.wikipedia.org/wiki/Skaningowa_kalorymetria_r%C3%B3znicowa
- [119] "Principle of Differential Scanning Calorimetry (DSC)." [Online]. Available: <https://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/thermal/descriptions/dsc.html>
- [120] E. Yurieva and S. Aldoshin, "Spiropyran salts and their neutral precursors: synthesis, crystal structure, photochromic transformations in solutions and solid state," *Organic Photonics and Photovoltaics*, vol. 3, no. 1, 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1515/oph-2015-0004>
- [121] K. Kalninsk, "Structure and thermochromism of spiropyrans. triplet mechanism of the thermal cleavage/closure of the pyran ring," *Journal of structural chemistry*, vol. 39, no. 5, pp. 642–650, 1998.
- [122] Y. Shen, M. D. Wiens, and R. E. Campbell, "A photochromic and thermochromic fluorescent protein," *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 56 762–56 765, 2014. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C4RA10107C>
- [123] "Interpreting DSC curves," userCom 11, 1/2000, Information for users of METTLER TOLEDO thermal analysis systems. [Online]. Available: http://www.eng.uc.edu/~beaucag/Classes/Characterization/DSCParts/Artifacts%20in%20DSC%20Usercom_11.pdf
- [124] "How to interpret the unexpected transitions in DSC results," sponsored by TA Instruments, 2015-07-15. [Online]. Available: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12101>
- [125] R. Zhang, L. Han, H. Ma, L. Lei, C. Li, S. Zhang, H. Bai, and Y. Li, "Well-controlled spiropyran functionalized polystyrenes via a combination of anionic polymerization and hydrosilylation for photoinduced solvatochromism," *Polymer*, vol. 213, p. 123311, 2021.
- [126] W. Hu, C. Sun, Y. Ren, S. Qin, Y. Shao, L. Zhang, Y. Wu, Q. Wang, H. Yang, and D. Yang, "Programmable chromism and photoluminescence of spiropyran-based liquid crystalline polymer with tunable glass transition temperature," *Angewandte Chemie*, 2021.
- [127] "Absorption spectroscopy." [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Absorption_spectroscopy
- [128] "Absorption spectroscopy." [Online]. Available: <https://ibsen.com/applications/spectroscopy/absorption-spectroscopy/>
- [129] "Raman spectroscopy." [Online]. Available: https://www.mt.com/au/en/home/applications/L1_AutoChem_Applications/Raman-Spectroscopy.html
- [130] P. M. V. Raja and A. R. Barron, "Raman spectroscopy." [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_\(Barron\)/04%3A_Chemical_Speciation/4.03%3A_Raman_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/04%3A_Chemical_Speciation/4.03%3A_Raman_Spectroscopy)
- [131] V. Singh, A. Singh, A. K. Rai, A. Singh, and D. Rai, "Vibrational assignment of the normal modes of 2-phenyl-4-(4-methoxy benzylidene)-2-oxazolin-5-one via FTIR and Raman spectra, and ab initio calculations," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 67, no. 3-4, pp. 687–693, 2007.
- [132] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*, 3rd ed. John Wiley & Sons, 2004, ISBN: 0-470-09307-2.
- [133] R. Rahmani, A. Djafri, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, and A. M. Krallafa, "Molecular structure, FT-IR, NMR ($^{13}\text{C}/^1\text{H}$), UV-Vis spectroscopy and DFT calculations on (2Z, 5Z)-3-N (4-methoxy phenyl)-2-N' (4-methoxy phenyl imino)-5-((E)-3-(2-nitrophenyl) allylidene) thiazolidin-4-one," *South African Journal of Chemistry*, vol. 72, pp. 176–188, 2019.
- [134] E. M. F. Vieira, J. Martín-Sánchez, M. A. Roldan, M. Varela, M. Buljan, S. Bernstorff, N. P. Barradas, N. Franco, M. R. Correia, A. G. Rolo, S. J. Pennycook, S. I. Molina, E. Alves, A. Chahboun, and M. J. M. Gomes, "Influence of RF-sputtering power on formation of vertically stacked Si1-xGexnanocrystals between ultra-thin amorphous Al2O3 layers: structural and photoluminescence properties," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, no. 38, p. 385301, sep 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/38/385301>
- [135] A. Kaliyaraj Selva Kumar, Y. Zhang, D. Li, and R. G. Compton, "A mini-review: How reliable is the drop casting technique?" *Electrochemistry Communications*, vol. 121, p. 106867, 2020. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248120302186>
- [136] K. Zhao, X. Yu, R. Li, A. Amassian, and Y. Han, "Solvent-dependent self-assembly and ordering in slow-drying drop-cast conjugated polymer films," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, pp. 9842–9848, 2015. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C5TC02415C>
- [137] A. P. Mathew and K. Oksman, *Processing of Bionanocomposites: Solution Casting*. World Scientific, 2014, ch. Chapter 4, pp. 35–52. [Online]. Available: https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9789814566469_0018

- [138] D. Brian and M. Eslamian, "Design and development of a coating device: Multiple-droplet drop-casting (MDDC-Alpha)," *Review of Scientific Instruments*, vol. 91, no. 3, p. 033902, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.5129699>
- [139] D. Harpaz, T. Axelrod, A. L. Yitian, E. Eltzov, R. S. Marks, and A. I. Tok, "Dissolvable polyvinyl-alcohol film, a time-barrier to modulate sample flow in a 3d-printed holder for capillary flow paper diagnostics," *Materials*, vol. 12, no. 3, p. 343, 2019.
- [140] "Common solvents and non-solvents of polystyrene," <https://www.bangslabs.com/sites/default/files/imce/docs/TSD%200023%20web.pdf>, accessed: 2021-09-07.
- [141] H. Yang, S. Xu, L. Jiang, and Y. Dan, "Thermal decomposition behavior of poly (vinyl alcohol) with different hydroxyl content," *Journal of Macromolecular Science, Part B*, vol. 51, no. 3, pp. 464–480, 2012. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1080/00222348.2011.597687>
- [142] Z. Peng and L. X. Kong, "A thermal degradation mechanism of polyvinyl alcohol/silica nanocomposites," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, no. 6, pp. 1061–1071, 2007.
- [143] J. Rieger, "The glass transition temperature of polystyrene: results of a round robin test," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 46, no. 3-4, pp. 965–972, 1996.
- [144] S. Tian, J. Zhang, Q. Zhou, L. Shi, W. Wang, and D. Wang, "Photochromic polyamide 6 based on spiropyran synthesized via hydrolyzed ring-opening polymerization," *Polymers*, vol. 13, no. 15, p. 2496, 2021.
- [145] A. Chernyshev, I. Rostovtseva, O. Burov, L. Popov, A. Morozov, M. Kletsii, A. Bulanov, E. Gaeva, and A. Metelitsa, "Hydrogen bond effect of the photoswitching of a spiropyran dyad," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 398, p. 112611, 2020. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S101060302030410X>
- [146] J. K. Rad and A. R. Mahdavian, "Photoswitchable dual-color fluorescent particles from seeded emulsion polymerization and role of some affecting parameters on FRET process," *European Polymer Journal*, vol. 88, pp. 56 – 66, 2017. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305716314069>
- [147] A. Sautter, C. Thalacker, B. Heise, and F. Würthner, "Hydrogen bond-directed aggregation of diazadibenzopyrene dyes in low-polarity solvents and the solid state," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 99, no. 8, pp. 4993–4996, 2002.
- [148] M.-S. Tsai, S.-Y. Tsai, Y.-F. Huang, C.-L. Wang, S.-S. Sun, and J.-S. Yang, "Hydrogen bonding-induced h-aggregation for fluorescence turn-on of the gfp chromophore: Supramolecular structural rigidity," *Chemistry–A European Journal*, vol. 26, no. 27, pp. 5942–5945, 2020.
- [149] M. Bremer, R. Reinke, B. Hesseler, M. Taale, D. Ingwersen, S. Schwarzer, C. Selhuber-Unkel, and M. Gerken, "Noncovalent spiropyran coatings for photoinduced wettability switching," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2017, 2017.
- [150] "Infrared: Interpretation," [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/Infrared%3A_Interpretation](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/Infrared%3A_Interpretation), accessed: 2021-10-01.
- [151] R. N. Jones, D. A. Ramsay, D. S. Keir, and K. Dobriner, "The intensities of carbonyl bands in the infrared spectra of steroids¹," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 74, no. 1, pp. 80–88, 1952. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ja01121a019>
- [152] E. Al-Emam, H. Soenen, J. Caen, and K. Janssens, "Characterization of polyvinyl alcohol-borax/agarose (pva-b/ag) double network hydrogel utilized for the cleaning of works of art," *Heritage Science*, vol. 8, no. 1, pp. 1–14, 2020.
- [153] D. Olmos, E. Martín, and J. González-Benito, "New molecular-scale information on polystyrene dynamics in ps and ps-batio 3 composites from ftir spectroscopy," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 44, pp. 24 339–24 349, 2014.
- [154] F. J. Tommasini, L. d. C. Ferreira, L. G. P. Tienne, V. d. O. Aguiar, M. H. P. d. Silva, L. F. d. M. Rocha, and M. d. F. V. Marques, "Poly (methyl methacrylate)-sic nanocomposites prepared through in situ polymerization," *Materials Research*, vol. 21, 2018.
- [155] R. Golubevas, A. Zarkov, L. Alinauskas, Z. Stankeviciute, G. Balciunas, E. Garskaite, and A. Kareiva, "Fabrication and investigation of high-quality glass-ceramic (gc)-polymethyl methacrylate (pmma) composite for regenerative medicine," *RSC advances*, vol. 7, no. 53, pp. 33 558–33 567, 2017.
- [156] M. F. H. Al-Kadhemy, Z. S. Rasheed, and S. R. Salim, "Fourier transform infrared spectroscopy for irradiation coumarin doped polystyrene polymer films by alpha ray," *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, vol. 9, no. 3, pp. 321–331, 2016.

- [157] V. Zolotarev, "Comparison of polystyrene ir spectra obtained by the t, r, atr, and dr methods," *Optics and Spectroscopy*, vol. 122, no. 5, pp. 749–756, 2017.
- [158] Merck, "Ir spectrum table and chart," <https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>, accessed: 2021-10-01.
- [159] G. M. Gladysz and K. K. Chawla, "Chapter 3 - intrinsic voids in polymers," in *Voids in Materials*, G. M. Gladysz and K. K. Chawla, Eds. Amsterdam: Elsevier, 2015, pp. 37–48. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444563675000038>
- [160] I. I. of Technology Kanpur. [Online]. Available: https://www.iitk.ac.in/dordold/index.php?option=com_content&view=category&layout=blog&id=219&Itemid=238
- [161] P. M. V. Raja and A. R. Barron, "UV-Vis spectroscopy." [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_\(Barron\)/04%3A_Chemical_Speciation/4.04%3A_UV-Visible_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/04%3A_Chemical_Speciation/4.04%3A_UV-Visible_Spectroscopy)
- [162] "Basic UV-Vis theory, concepts and applications." [Online]. Available: http://www.uni-salzburg.at/fileadmin/oracle_file_imports/359201.PDF
- [163] "Spektrofotometria UV/Vis." [Online]. Available: <http://www2.chemia.uj.edu.pl/chemanalityczna/dydaktyka/nanotech/%C4%86wiczenie%20labor%20nr%203.pdf>
- [164] H. Förster, "UV/vis spectroscopy," in *Characterization I*. Springer, 2004, pp. 337–426.
- [165] P. Biolabs, "UV/VIS spectroscopy," learning Center. [Online]. Available: <https://pacificbiolabs.com/uv-vis/>
- [166] M. Palusiak and S. J. Grabowski, "Methoxy group as an acceptor of proton in hydrogen bonds," *Journal of Molecular Structure*, vol. 642, no. 1, pp. 97–104, 2002. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286002004064>
- [167] M. A. M. Capozzi, G. Terraneo, and C. Cardellicchio, "Structural insights into methyl- or methoxy-substituted 1-(α -aminobenzyl)-2-naphthol structures: the role of c—h... π interactions," *Acta Crystallographica Section C*, vol. 75, no. 2, pp. 189–195, 2019. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1107/S2053229619001050>
- [168] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics, Third Edition*, 3rd ed. USA: Academic Press, Inc., 2008.
- [169] "Harmonic generation." [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Harmonic_generation
- [170] "Frequency tripling / third harmonic generation - principles and applications." [Online]. Available: <https://www.azooptics.com/Article.aspx?ArticleID=592>
- [171] "Frequency tripling." [Online]. Available: https://www.rp-photonics.com/frequency_tripling.html
- [172] Y. Slyvka, A. Fedorchuk, E. Goreshnik, G. Lakshminarayana, I. Kityk, P. Czaja, and M. Mys'kiv, "Synthesis, structural and nlo properties of the novel copper (i) p-toluenesulfonate π -complex with 1-allyloxybenzotriazole," *Chemical Physics Letters*, vol. 694, pp. 112–119, 2018. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0009261418300502>
- [173] S. K. Kurtz and T. T. Perry, "A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials," *Journal of Applied Physics*, vol. 39, no. 8, pp. 3798–3813, 1968. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.1656857>
- [174] Y. Slyvka, A. A. Fedorchuk, E. Goreshnik, N. Pokhodylo, J. Jedryka, K. Ozga, and M. Mys'kiv, "Crystal structure, dft-study and nlo properties of the novel copper(i) nitrate π, σ -coordination compound based on 1-allyl-3-norbornan-thiourea," *Polyhedron*, vol. 211, p. 115545, 2022. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277538721005271>
- [175] M. N. Raste, R. M. Jagtap, and S. K. Pardeshi, "Dielectric properties and second harmonic generation of glycine doped bithiourea cobalt and nickel malonates as new semiorganic non-linear optical materials," *Materials Today: Proceedings*, 2021. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785321071182>
- [176] N.-S. Han, H.-S. Shin, S.-M. Park, and J.-K. Song, "Second-harmonic generation and multiphoton induced photoluminescence in zno," *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 30, no. 10, pp. 2199–2200, 2009. [Online]. Available: <https://www.koreascience.or.kr/article/JAKO200902727450220.pdf>
- [177] L. Guo, G. Wang, H. Zhang, D. Cui, Y. Wu, L. Lu, J. Zhang, J. Y. Huang, and Z. Xu, "High-power picoseconds 355 nm laser by third harmonic generation based on csb 3 o 5 crystal," *Applied Physics B*, vol. 88, no. 2, pp. 197–200, 2007. [Online]. Available: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00340-007-2713-8>
- [178] L.-H. Zhang, Y. Wang, F. Ma, and C.-G. Liu, "Theoretical studies on photo-triggered second-order nonlinear optical switches in a series of polyoxometalate-spiropyran compounds," *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 716, pp. 245 – 251, 2012. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022328X12004275>

- [179] L. A. Mühlstein, J. Sauer, and T. Bein, "Tuning the thermal relaxation of a photochromic dye in functionalized mesoporous silica," *Advanced Functional Materials*, vol. 19, no. 13, pp. 2027–2037, 2009. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.200801619>
- [180] J. A. Squier and M. Müller, "Third-harmonic generation imaging of laser-induced breakdown in glass," *Appl. Opt.*, vol. 38, no. 27, pp. 5789–5794, Sep 1999. [Online]. Available: <http://www.osapublishing.org/ao/abstract.cfm?URI=ao-38-27-5789>
- [181] V. Roy, L. Desbiens, M. Deladurantaye, and Y. Taillon, "High power UV pulsed laser with LMA tapered fiber," in *Fiber Lasers XVII: Technology and Systems*, L. Dong, Ed., vol. 11260, International Society for Optics and Photonics. SPIE, 2020, pp. 240 – 245. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1117/12.2543807>
- [182] L. Muscalu, "Estimation of the efficiency of harmonic generation in nonlinear crystals with 1064 nm gaussian laser pulses," *Optica Applicata*, vol. 26, no. 3, 1996. [Online]. Available: https://opticaapplicata.pwr.edu.pl/files/pdf/1996/no3/optappl_2603p171.pdf
- [183] P. Uznanski, "From spontaneously formed aggregates to j-aggregates of photochromic spiropyran," *Synthetic metals*, vol. 109, no. 1-3, pp. 281–285, 2000.
- [184] G. Berkovic, V. Krongauz, and V. Weiss, "Spiropyrans and spirooxazines for memories and switches," *Chemical reviews*, vol. 100, no. 5, pp. 1741–1754, 2000.
- [185] Z. Li, X. Huang, S. Xu, Z. Chen, Z. Zhang, F. Zhang, and K. Kasatani, "Effect of aggregation on nonlinear optical properties of a naphthalocyanine," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 188, no. 2-3, pp. 311–316, 2007.
- [186] N. Tamaoki, E. Van Keuren, H. Matsuda, K. Hasegawa, and T. Yamaoka, "Photoreversible optical nonlinearities of polymeric films containing spiropyran with long alkyl chains," *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 9, pp. 1188–1190, 1996. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.117406>
- [187] W. Wijekoon, K.-S. Lee, and P. Prasad, "Nonlinear optical properties of polymers," in *Physical Properties of Polymers Handbook*. Springer, 2007, pp. 795–822.
- [188] M. Stähelin, D. Burland, and J. Rice, "Solvent dependence of the second order hyperpolarizability in p-nitroaniline," *Chemical physics letters*, vol. 191, no. 3-4, pp. 245–250, 1992.
- [189] "Crystallization." [Online]. Available: <https://syrris.com/applications/what-is-crystallization-and-what-are-the-methods-of-crystallization/>
- [190] O. Chetina, *How to Grow Single Crystals for X-ray Analysis by Solution Crystallisation*. Durham: ENOD press, 2012, ISBN: 978-0-9574070-0-8.
- [191] S. Millar, "Tips and Tricks for the Lab: Growing Crystals Part 1-3." [Online]. Available: https://www.chemistryviews.org/details/education/2532131/Tips_and_Tricks_for_the_Lab_Growing_Crystals_Part_1.html, https://www.chemistryviews.org/details/education/2538901/Tips_and_Tricks_for_the_Lab_Growing_Crystals_Part_2.html, https://www.chemistryviews.org/details/education/2538941/Tips_and_Tricks_for_the_Lab_Growing_Crystals_Part_3.html
- [192] "Growing Quality Crystals." [Online]. Available: <http://web.mit.edu/x-ray/crystallize.html>
- [193] J. Hulliger, "Chemistry and crystal growth," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 33, no. 2, pp. 143–162, 1994.
- [194] "X-ray diffraction (XRD)." [Online]. Available: <https://www.xos.com/XRD>
- [195] A. R. B. Tyler Boyd, "An introduction to single-crystal X-Ray crystallography." [Online]. Available: <https://cnx.org/contents/uieDnVBC@25.2:odK9rb7S@2/An-Introduction-to-Single-Crystal-X-Ray-Crystallography>
- [196] "X-ray crystallography." [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_crystallography
- [197] "ARL EQUINOX LAUE XRD for large single crystals orientation." [Online]. Available: <https://www.azom.com/equipment-details.aspx?EquipID=4350>
- [198] K. EICHHORN and K. HUMMER, "Single-crystal X-Ray diffractometry using synchrotron radiation," *ACTA PHYSICA POLONICA A*, vol. 86, no. 4, pp. 497–512, 1994.
- [199] P. G. Jones, "Crystal growing," *Chemistry in Britain*, vol. 17, no. 5, pp. 222–225, 1981.
- [200] Y. Rakita, N. Kedem, S. Gupta, A. Sadhanala, V. Kalchenko, M. L. Bohm, M. Kulbak, R. H. Friend, D. Cahen, and G. Hodes, "Low-temperature solution-grown CsPbBr₃ single crystals and their characterization," *Crystal Growth & Design*, vol. 16, no. 10, pp. 5717–5725, 2016.
- [201] N. E. Chayen, "Comparative studies of protein crystallization by vapour-diffusion and microbatch techniques," *Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography*, vol. 54, no. 1, pp. 8–15, 1998.
- [202] "The Slow Evaporation Method." [Online]. Available: <https://people.chem.umass.edu/xray/getxtal.html>

- [203] B. Spingler, S. Schnidrig, T. Todorova, and F. Wild, "Some thoughts about the single crystal growth of small molecules," *CrystEngComm*, vol. 14, no. 3, pp. 751–757, 2012.
- [204] P. Van der Sluis, A. Hezemans, and J. Kroon, "Crystallization of low-molecular-weight organic compounds for X-ray crystallography," *Journal of applied crystallography*, vol. 22, no. 4, pp. 340–344, 1989.
- [205] W. Clegg, N. C. Norman, T. Flood, L. Sallans, W. S. Kwak, P. L. Kwiatkowski, and J. G. Lasch, "Structures of three photochromic compounds and three non-photochromic derivatives; the effect of methyl substituents," *Acta Crystallographica Section C*, vol. 47, no. 4, pp. 817–824, 1991. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1107/S010827019000899X>
- [206] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, "Gaussian-16 Revision A.03," 2016, gaussian Inc. Wallingford CT.
- [207] K. Ohno, K. Esfarjani, and Y. Kawazoe, *Ab Initio Methods*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2018, pp. 7–197. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/978-3-662-56542-1_2
- [208] J. Tirado-Rives and W. L. Jorgensen, "Performance of B3LYP density functional methods for a large set of organic molecules," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 4, no. 2, pp. 297–306, 2008, pMID: 26620661. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ct700248k>
- [209] P. J. Stephens, F. Devlin, C. Chabalowski, and M. J. Frisch, "Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields," *The Journal of physical chemistry*, vol. 98, no. 45, pp. 11 623–11 627, 1994.
- [210] T. Yanai, D. P. Tew, and N. C. Handy, "A new hybrid exchange–correlation functional using the coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)," *Chemical Physics Letters*, vol. 393, no. 1-3, pp. 51–57, 2004.
- [211] M. P. Johansson, V. R. Kaila, and D. Sundholm, "Ab initio, density functional theory, and semi-empirical calculations," in *Biomolecular Simulations*. Springer, 2013, pp. 3–27.
- [212] A. Austin, G. A. Petersson, M. J. Frisch, F. J. Dobek, G. Scalmani, and K. Throssell, "A density functional with spherical atom dispersion terms," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 8, no. 12, pp. 4989–5007, 2012, pMID: 26593191. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ct300778e>
- [213] J.-D. Chai and M. Head-Gordon, "Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, no. 44, pp. 6615–6620, 2008.
- [214] K. N. K. I. Ramachandran, Deepa Gopakumar, *Basis Sets*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008, pp. 115–138. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/978-3-540-77304-7_6
- [215] C. D. Sherrill, "Basis Sets in Quantum Chemistry." [Online]. Available: <http://vergil.chemistry.gatech.edu/courses/chem6485/pdf/basis-sets.pdf>
- [216] V. K. Seiler, K. Callebaut, K. Robeyns, N. Tumanov, J. Wouters, B. Champagne, and T. Leyssens, "Acidochromic spiropyran–merocyanine stabilisation in the solid state," *CrystEngComm*, vol. 20, pp. 3318–3327, 2018. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C8CE00291F>
- [217] J. Foresman and E. Frish, "Exploring chemistry with electronic structure methods, 2nd edition," *Gaussian Inc., Pittsburg, USA*, 1996.
- [218] M. Svensson, S. Humbel, R. D. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, and K. Morokuma, "ONIOM: a multilayered integrated mo+ mm method for geometry optimizations and single point energy predictions. a test for Diels- Alder reactions and Pt (P (t-Bu) 3) 2+ H2 oxidative addition," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 50, pp. 19 357–19 363, 1996.
- [219] T. Vreven, B. Mennucci, C. O. da Silva, K. Morokuma, and J. Tomasi, "The ONIOM-PCM method: Combining the hybrid molecular orbital method and the polarizable continuum model for solvation. application to the geometry and properties of a merocyanine in solution," *The Journal of chemical physics*, vol. 115, no. 1, pp. 62–72, 2001.
- [220] "Scrf," last updated on: 07 April 2021. [G16 Rev. C.01]. [Online]. Available: <https://gaussian.com/scrf/>
- [221] M. Lewis, "12 - electrical properties," in *Physical Properties of Foods and Food Processing Systems*, ser. Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, M. Lewis, Ed. Woodhead Publishing, 1996, pp. 366–412. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978185573272850017X>

- [222] T. A. Hanafy, "Dielectric relaxation and alternating current conductivity of lanthanum, gadolinium, and erbium-polyvinyl alcohol doped films," *Journal of applied physics*, vol. 112, no. 3, p. 034102, 2012.
- [223] M. A. Habeeb, A. Hashim, and rabee Bahaa H., "Study the electrical properties of PS-CaO composites," *American Journal of Scientific Research*, vol. 72, pp. 5–9, 2012.
- [224] M. S. Tamboli, P. K. Palei, S. S. Patil, M. V. Kulkarni, N. N. Maldar, and B. B. Kale, "Polymethyl methacrylate (PMMA)–bismuth ferrite (BFO) nanocomposite: low loss and high dielectric constant materials with perceptible magnetic properties," *Dalton Transactions*, vol. 43, no. 35, pp. 13 232–13 241, 2014.
- [225] K. S. Hemalatha, G. Sriprakash, M. V. N. Ambika Prasad, R. Damle, and K. Rukmani, "Temperature dependent dielectric and conductivity studies of polyvinyl alcohol-Zno nanocomposite films by impedance spectroscopy," *Journal of Applied Physics*, vol. 118, no. 15, p. 154103, 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.4933286>
- [226] A. R. Ghandhe and B. Sannakki, "Temperature dependence of ac conductivity of PMMA with ZnO nanocomposites," *AIP Conference Proceedings*, vol. 1675, no. 1, p. 020028, 2015. [Online]. Available: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4929186>
- [227] O. Hemedda, D. Hemedda, and M. Said, "Some physical properties of pure and doped polyvinyl alcohol under applied stress," *Mechanics of Time-Dependent Materials*, vol. 7, no. 3, pp. 251–268, 2003.
- [228] "Refractive index of polymers by index," 2013 Scientific Polymer, Inc. [Online]. Available: <https://scientificpolymer.com/technical-library/refractive-index-of-polymers-by-index/>
- [229] "Dielectric constants of various materials table," version 1.2.1. [Online]. Available: <http://www.csgnetwork.com/dieconstantstable.html>
- [230] "Material properties of polystyrene and poly(methyl methacrylate) (PMMA) microspheres," 1996-2021 Bangs Laboratories, Inc. [Online]. Available: <https://www.bangslabs.com/material-properties-polystyrene-and-polymethyl-methacrylate-pmma-microspheres>
- [231] L.-F. Wang, J.-W. Chen, and J.-W. Chen, "Cyclodextrin effects on the photochromism of spiropyran/ β -cyclodextrin inclusion polymers," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 136, no. 1, pp. 151 – 159, 2012. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058412006037>
- [232] M. Hammarson, J. R. Nilsson, S. Li, T. Beke-Somfai, and J. Andreasson, "Characterization of the thermal and photoinduced reactions of photochromic spiropyran in aqueous solution," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 117, no. 43, pp. 13 561–13 571, 2013.
- [233] M. Cossi, M. F. Iozzi, A. G. Marrani, T. Lavecchia, P. Galloni, R. Zanoni, and F. Decker, "Measurement and DFT calculation of Fe(cp)₂ redox potential in molecular monolayers covalently bound to H-Si(100)," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 46, pp. 22 961–22 965, 2006, pMID: 17107126. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/jp064800t>
- [234] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. Colwell, W. A. Goddard III, and W. M. Skiff, "UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations," *Journal of the American chemical society*, vol. 114, no. 25, pp. 10 024–10 035, 1992.
- [235] P. N. Day, Z. Wang, and R. Pachter, "Ab initio study of the ring-opening reactions of pyran, nitrochromene, and spiropyran," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, no. 24, pp. 9730–9738, 1995.
- [236] P.-X. Wang, F.-Q. Bai, Z.-X. Zhang, Y.-P. Wang, J. Wang, and H.-X. Zhang, "The theoretical study of substituent and charge effects in the conformational transformation process of molecular machine unit spiropyran," *Organic Electronics*, vol. 45, pp. 33–41, 2017.
- [237] A. Held and M. Walter, "Simplified continuum solvent model with a smooth cavity based on volumetric data," *The Journal of chemical physics*, vol. 141, no. 17, p. 174108, 2014.
- [238] C. Walter, S. Ruetzel, M. Diekmann, P. Nuernberger, T. Brixner, and B. Engels, "Photoisomerization among ring-open merocyanines. II. a computational study," *The Journal of chemical physics*, vol. 140, no. 22, p. 224311, 2014.
- [239] K. Prakash, P. R. Sahoo, and S. Kumar, "A fast, highly selective and sensitive anion probe stemmed from anthracene-oxazine conjugation with CN- induced FRET," *Dyes and Pigments*, vol. 143, pp. 393–400, 2017.
- [240] G. Cottone, R. Noto, and G. La Manna, "Density functional theory study of the Trans-Trans-Cis (TTC)-Trans-Trans-Trans (TTT) isomerization of a photochromic spiropyran merocyanine," *Molecules*, vol. 13, no. 6, pp. 1246–1252, 2008. [Online]. Available: <http://www.mdpi.com/1420-3049/13/6/1246>
- [241] P. Toman, W. Bartkowiak, S. Nespurek, J. Sworakowski, and R. Zaleśny, "Quantum-chemical insight into the design of molecular optoelectrical switch," *Chemical physics*, vol. 316, no. 1-3, pp. 267–278, 2005.

- [242] G. Balasubramanian, J. Schulte, F. Müller-Plathe, and M. C. Böhm, "Structural and thermochemical properties of a photoresponsive spiropyran and merocyanine pair: Basis set and solvent dependence in density functional predictions," *Chemical Physics Letters*, vol. 554, pp. 60–66, 2012.
- [243] P. B. Markworth, B. D. Adamson, N. J. Coughlan, L. Goerigk, and E. J. Bieske, "Photoisomerization action spectroscopy: flicking the protonated merocyanine–spiropyran switch in the gas phase," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 39, pp. 25 676–25 688, 2015.
- [244] A. O. Bulanov, L. D. Popov, I. N. Shcherbakov, V. A. Kogan, V. A. Barachevsky, V. V. Lukov, S. Borisenko, and Y. N. Tkachenko, "Synthesis, IR, UV/vis-, ¹H NMR and DFT study of chelatophore functionalized 1, 3-benzoxazinone spiropyran," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 71, no. 3, pp. 1146–1152, 2008.
- [245] R. Cammi, S. Corni, B. Mennucci, and J. Tomasi, "Electronic excitation energies of molecules in solution: State specific and linear response methods for nonequilibrium continuum solvation models," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 122, no. 10, p. 104513, 2005. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.1867373>
- [246] A. Alparone, "Second harmonic generation, electrooptical pockels effect, and static first-order hyperpolarizabilities of 2,2'-bithiophene conformers: An HF, MP2, and DFT theoretical investigation," *Advances in Physical Chemistry*, vol. 2013, p. 8, 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1155/2013/394697>
- [247] M. Olejniczak, M. Pecul, B. Champagne, and E. Botek, "Theoretical investigation on the linear and nonlinear susceptibilities of urea crystal," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 128, no. 24, p. 244713, 2008. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.2938376>
- [248] S. Guang, S. Yin, H. Xu, W. Zhu, Y. Gao, and Y. Song, "Synthesis and properties of long conjugated organic optical limiting materials with different π -electron conjugation bridge structure," *Dyes and Pigments*, vol. 73, no. 3, pp. 285–291, 2007. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720806000192>
- [249] X. Liu, Z. Yang, D. Wang, and H. Cao, "Molecular structures and second-order nonlinear optical properties of ionic organic crystal materials," *Crystals*, vol. 6, no. 12, 2016. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2073-4352/6/12/158>
- [250] A. Migalska-Zalas, K. E. Korchi, and T. Chtouki, "Enhanced nonlinear optical properties due to electronic delocalization in conjugated benzodifuran derivatives," *Optical and Quantum Electronics*, vol. 50, no. 11, pp. 1–10, 2018.
- [251] C. A. Guarin and J. A. Díaz Ponce, "Linear and nonlinear optical properties of functional groups for conjugated polymers. analysis of the acceptor–donor pair substituents of benzene: The case of meta-nitroaniline," *ACS Omega*, vol. 5, no. 1, pp. 518–528, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03063>
- [252] S. Ehrlich, J. Moellmann, and S. Grimme, "Dispersion-corrected density functional theory for aromatic interactions in complex systems," *Accounts of Chemical Research*, vol. 46, no. 4, pp. 916–926, 2013, PMID: 22702344. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ar3000844>
- [253] M. Makowska-Janusik, F. Kajzar, A. Miniewicz, L. Mydlova, and I. Rau, "First principle calculations of the electronic and vibrational properties of the 3-(1, 1-dicyanoethenyl)-1-phenyl-4, 5-dihydro-1H-pyrazole molecule," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 119, no. 8, pp. 1347–1358, 2015.
- [254] S. B. Prasad, S. Naveen, C. A. Kumar, N. Lokanath, A. Raghu, I. Daraghme, K. R. Reddy, and I. Warad, "Synthesis, structural exploration, spectral and combinatorial analysis of racemic-3-isobutyl-5-phenyl-5-(pyridin-4-yl) imida-zolidine-2, 4-dione: Comparison between experimental and DFT calculations," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1167, pp. 215–226, 2018.
- [255] N. Sepay, R. Mondal, C. Guha, and A. K. Mallik, "3-[4-bromo- α (R*)-methoxybenzyl]-6-chloro-3 (S*), 4 (S*)-dihydroxychroman: X-ray and DFT studies," *Crystallography Reports*, vol. 63, no. 3, pp. 394–400, 2018.
- [256] A. M. Asiri, C. C. Ersanlı, O. Şahin, M. N. Arshad, and S. A. Hameed, "Molecular structure, spectroscopic and quantum chemical studies of 1',3',3'-trimethylspiro[benzo[f]chromene-3,2'-indoline]," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1111, pp. 108–117, 2016. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286016300862>
- [257] H. Shiozaki, "Molecular orbital calculations for acid induced ring opening reaction of spiropyran," *Dyes and pigments*, vol. 33, no. 3, pp. 229–237, 1997.
- [258] L. Chepeleva, A. Roshal, B. Lukyanov, A. Doroshenko, R. Tyurin, and M. Lukyanova, "Photochromic and thermochromic spirans 41*. quantum-chemical study of the geometry and electronic structure of 1, 3, 3-trimethyl-1', 2'-diphenylspiro [indoline-2, 7'-furo [3, 2-f] chromene] in the ground and excited states," *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, vol. 50, no. 3, pp. 364–370, 2014.
- [259] Y. D. Khamchukov, L. Gladkov, V. Gromak, I. Y. Sychev, and A. Lyubimov, "Interpretation of vibrational spectra of a closed form of indoline spirophenanthroxazine," *Optics and Spectroscopy*, vol. 116, no. 1, pp. 47–51, 2014.

- [260] E. Mukhanov, Y. S. Alekseenko, I. Dorogan, V. Tkachev, B. Lukyanov, S. Aldoshin, S. Bezuglyi, V. Min-kin, A. Utenyshev, and O. Ryashchin, "Photochromic and thermochromic spiranes 33. synthesis of a new indolinaphthoxazino-bisspiropyran and investigation of its photochromic characteristics," *Chemistry of heterocyclic compounds*, vol. 46, no. 3, pp. 279–290, 2010.
- [261] Y. Zhou, M. Pang, W. Zhu, Z. Jiang, Y. Liu, and J. Meng, "Crystal structure and photochromism of auxochrome-introduced spiro [indoline-quinoline] oxazine derivatives," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1219, p. 128574, 2020.
- [262] A. D. Pugachev, I. V. Ozhogin, M. B. Lukyanova, B. S. Lukyanov, A. S. Kozlenko, I. A. Rostovtseva, N. I. Makarova, V. V. Tkachev, S. M. Aldoshin, and A. V. Metelitsa, "Synthesis, structure and photochromic properties of indoline spiropyran with electron-withdrawing substituents," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1229, p. 129615, 2021.
- [263] Y. Zhang, M. Ng, E. Y.-H. Hong, A. K.-W. Chan, N. M.-W. Wu, M. H.-Y. Chan, L. Wu, and V. W.-W. Yam, "Synthesis and photoswitchable amphiphilicity and self-assembly properties of photochromic spiropyran derivatives," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 8, no. 39, pp. 13 676–13 685, 2020.
- [264] I. Ozhogin, P. Zolotukhin, V. Tkachev, A. Pugachev, A. Kozlenko, A. Belanova, S. Aldoshin, and B. Lukyanov, "Synthesis and study of new indoline spiropyran and its derivative with α -lipoic acid exhibiting low cytotoxicity," *Russian Chemical Bulletin*, vol. 70, no. 7, pp. 1388–1393, 2021.
- [265] A. Pugachev, V. Tkachev, S. Aldoshin, N. Makarova, I. Rostovtseva, A. Metelitsa, N. Stankevich, G. Shilov, and B. Lukyanov, "Structure and properties of 1, 3, 3-trimethyl-6'-chlorospiro [indoline-2, 2'-2h-chromene]," *Russian Journal of General Chemistry*, vol. 91, no. 7, pp. 1297–1304, 2021.
- [266] V. Bagratashvili, A. Solov'eva, N. Glagolev, A. Cherkasova, I. Andreeva, and P. Timashev, "Formation of long-lived fluorescent merocyanine forms of spiro compounds via their immobilization into polymer matrices from supercritical carbon dioxide medium," *Russian Journal of Physical Chemistry B*, vol. 5, no. 7, pp. 1144–1154, 2011.
- [267] I. Bazzan, P. Bolle, O. Oms, H. Salmi, N. Aubry-Barroca, A. Dolbecq, H. Serier-Brault, R. Dessapt, P. Roger, and P. Mialane, "The design of new photochromic polymers incorporating covalently or ionically linked spiropyran/polyoxometalate hybrids," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 5, no. 25, pp. 6343–6351, 2017.
- [268] A. Shumburo and M. C. Biewer, "Stabilization of an organic photochromic material by incorporation in an organogel," *Chemistry of materials*, vol. 14, no. 9, pp. 3745–3750, 2002.
- [269] Y. Funasako, A. Takaki, M. Inokuchi, and T. Mochida, "Photo-, thermo-, and piezochromic nafion film incorporating cationic spiropyran," *Chemistry Letters*, vol. 45, no. 12, pp. 1397–1399, 2016.
- [270] D. S. Achilleos and M. Vamvakaki, "Multiresponsive spiropyran-based copolymers synthesized by atom transfer radical polymerization," *Macromolecules*, vol. 43, no. 17, pp. 7073–7081, 2010.
- [271] M. Piech and N. S. Bell, "Controlled synthesis of photochromic polymer brushes by atom transfer radical polymerization," *Macromolecules*, vol. 39, no. 3, pp. 915–922, 2006.
- [272] R. Nakao, F. Noda, T. Horii, and Y. Abe, "Thermal stability of the spironaphthoxazine colored form in polymeric siloxanes," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 13, no. 2, pp. 81–86, 2002.
- [273] Y. Shiraishi, M. Itoh, and T. Hirai, "Thermal isomerization of spiropyran to merocyanine in aqueous media and its application to colorimetric temperature indication," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, no. 41, pp. 13 737–13 745, 2010.
- [274] O. Kovalenko and M. Reguero, "Why thermal isomerization of the chromic switch spiropyran-merocyanine is enhance in polar protic solvents. a computational study of the reaction mechanism," *Physica Scripta*, vol. 95, no. 5, p. 055402, 2020.
- [275] M. A. Palafox, "10. DFT computations on vibrational spectra: Scaling procedures to improve the wavenumbers," *Density Functional Theory*, pp. 147–192, 2018.
- [276] D. Michalska and R. Wysokiński, "The prediction of raman spectra of platinum(II) anticancer drugs by density functional theory," *Chemical Physics Letters*, vol. 403, no. 1, pp. 211–217, 2005. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261404020664>
- [277] H. Yoshida, A. Ehara, and H. Matsuura, "Density functional vibrational analysis using wavenumber-linear scale factors," *Chemical Physics Letters*, vol. 325, no. 4, pp. 477–483, 2000.
- [278] H. Yoshida, K. Takeda, J. Okamura, A. Ehara, and H. Matsuura, "A new approach to vibrational analysis of large molecules by density functional theory: Wavenumber-linear scaling method," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 106, no. 14, pp. 3580–3586, 2002. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/jp013084m>
- [279] N. I. of Standards and Technology, "Computational chemistry comparison and benchmark database; precomputed vibrational scaling factors," release 21, August 2020, NIST Standard Reference Database 101. [Online]. Available: <https://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>

- [280] R. Dennington, T. A. Keith, and J. M. Millam, "GaussView Version 6," 2019, semichem Inc. Shawnee Mission KS.
- [281] F. Grozema, R. Telesca, H. Jonkman, L. Siebbeles, and J. Snijders, "Excited state polarizabilities of conjugated molecules calculated using time dependent density functional theory," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 115, no. 21, pp. 10 014–10 021, 2001.
- [282] M. R. S. A. Janjua, A. Mahmood, M. F. Nazar, Z. Yang, and S. Pan, "Electronic absorption spectra and nonlinear optical properties of ruthenium acetylide complexes: a DFT study toward the designing of new high NLO response compounds," *Acta Chimica Slovenica*, vol. 61, no. 2, 2014.
- [283] S. Lee, S. Ji, and Y. Kang, "Synthesis and characterizations of bis-spiropyran derivatives," *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 33, no. 11, pp. 3740–3744, 2012.
- [284] A. Mukhopadhyay, K. J. Mandal, and J. N. Moorthy, "Anionic merocyanine dyes based on thiazol-2-hydrazides: reverse solvatochromism, preferential solvation and multiparametric approaches to spectral shifts," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, pp. 4149–4159, 2018. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C7CP06766F>
- [285] L. Fliri, G. Partl, D. Winkler, G. Laus, T. Müller, H. Schottenberger, and M. Hummel, "Fluoroponytailed brooker's merocyanines: Studies on solution behavior, solvatochromism and supramolecular aggregation," *Dyes and Pigments*, vol. 184, p. 108798, 2021. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720820314959>
- [286] I. A. Borisova, A. A. Zubarev, L. A. Rodinovskaya, and A. M. Shestopalov, "Synthesis and physicochemical properties of merocyanine dyes based on dihydropyridine and fragments of cyanoacetic acid derivatives," *Arkivoc*, vol. 3, pp. 73–86, 2017.
- [287] R. Feringa, H. S. Siebe, W. N. Klement, J. D. Steen, and W. R. Browne, "Single wavelength colour tuning of spiropyran and dithienylethene based photochromic coatings," *Materials Advances*, 2022.
- [288] T. Yamada, I. Aoki, H. Miki, C. Yamada, and A. Otomo, "Effect of methoxy or benzyloxy groups bound to an amino-benzene donor unit for various nonlinear optical chromophores as studied by hyper-rayleigh scattering," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 139, no. 2, pp. 699–705, 2013. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058413001594>
- [289] S. Bhalekar, S. Kothavale, and N. Sekar, "Yellow-red emitting, methoxy substituted triphenylamine-based styryl derivatives: Synthesis, photophysical properties, viscosity sensitivity, aggregation induced emission, nlo properties, and dft study," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 384, p. 112027, 2019.
- [290] S. Muhammad, A. G. Al-Sehemi, A. Irfan, A. R. Chaudhry, H. Gharni, S. AlFaify, M. Shkir, and A. M. Asiri, "The impact of position and number of methoxy group (s) to tune the nonlinear optical properties of chalcone derivatives: a dual substitution strategy," *Journal of molecular modeling*, vol. 22, no. 4, p. 73, 2016.
- [291] A. Basu, D. Saha, R. Saha, T. Ghosh, and B. Saha, "A review on sources, toxicity and remediation technologies for removing arsenic from drinking water," *Research on Chemical Intermediates*, vol. 40, no. 2, pp. 447–485, 2014.
- [292] G. Liu, Y. Li, C. Cui, M. Wang, H. Gao, J. Gao, and J. Wang, "Solvatochromic spiropyran-a facile method for visualized, sensitive and selective response of lead (pb2+) ions in aqueous solution," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 424, p. 113658, 2022.
- [293] N. E. Chayen, "Crystallization with oils: a new dimension in macromolecular crystal growth," *Journal of Crystal Growth*, vol. 196, no. 2-4, pp. 434–441, 1999.
- [294] —, "A novel technique to control the rate of vapour diffusion, giving larger protein crystals," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 30, no. 2, pp. 198–202, 1997.
- [295] B. Marciniak and E. Rozycka-Sokolowska, "4-methoxy-1-naphthol: chains formed by O-H...O hydrogen bonds and π - π stacking interactions," *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, vol. 65, no. 12, pp. o630–o634, 2009.



Spis tabel

2.1	Podstawowe właściwości związków fotochromowych	30
2.2	Odwracalne zmiany właściwości związków i materiałów fotochromowych	32
2.3	Porównanie wydajności kwantowych przełączników fotochromowych	33
2.4	Rodzaje chromizmu w popularnych związkach fotochromowych	51
3.1	Analiza drgań w proszkach SP – widma Ramana i IR	64
3.2	Szczegóły preparatyki serii właściwej folii z PVA	68
3.3	Szczegóły preparatyki folii z PS	69
3.4	Szczegóły preparatyki folii z PMMA	70
3.5	Analiza drgań w proszkach polimerów – widma IR	83
4.1	Testowane rozpuszczalniki dla spiropiranów	105
4.2	Dane krystalograficzne dla kryształu SP2	110
4.3	Wiązania i kąty walencyjne w strukturze SP2	112
4.4	Parametry wykorzystane do obliczeń w modelu PCM	117
5.1	Analiza drgań grup obecnych w swobodnych cząsteczkach SP1 i SP2	135
5.2	Wyniki obliczeń NLO metodą B3LYP dla modelu SCRF	146
7.1	Analiza drgań grup obecnych w SP1 w polimerach	172
7.2	Analiza drgań grup obecnych w MC1-TTT w polimerach	173
A.1	Testowane rozpuszczalniki do badań wstępnych	194
A.2	Nieudane optymalizacje geometrii cząsteczek SP – zestawienie	208



Spis rysunków

1	Przegląd funkcjonalności spiropiranów	14
2	Badane cząsteczki spiropiranów	17
3	Polimery badane w niniejszej pracy	17

Rozdział 1

1.1	Elementy składowe materiału kompozytowego	20
1.2	Klasyfikacja materiałów kompozytowych - rodzaj osnowy	21
1.3	Porównanie polimeru termoplastycznego i termoutwardzalnego	21
1.4	Popularne typy wypełnienia włóknistego	22
1.5	Budowa laminatu	23
1.6	Rozróżnienie pomiędzy laminą i laminatem	23
1.7	Wpływ składowych kompozytu na właściwości mechaniczne laminatów	23
1.8	Delaminacja spowodowana uderzeniem	24
1.9	Przykład powierzchni styku w materiale kompozytowym	24
1.10	Różne materiały kompozytowe o jednakowym składzie	25
1.11	Przykład multifunkcyjnego materiału kompozytowego.	26
1.12	Kompozyt funkcjonalny mający warstwę wrażliwą na zmiany ciśnienia	26

Rozdział 2

2.1	Zainteresowanie materiałami fotochromowymi na przestrzeni lat	27
2.2	Pierwszy związek fotochromowy	28
2.3	Przegląd grup związków fotochromowych	29
2.4	Fotoizomeryzacja przykładowych cząsteczek DASA	30
2.5	Istota zjawiska fotochromizmu	30
2.6	Zachowanie fotochromowe spiropiranu w różnych rozpuszczalnikach	31
2.7	Podstawowy szkielet spiropiranu	34
2.8	Fotochromizm spiropiranów	34
2.9	Ścieżka fotoizomeryzacji dla niepodstawionego spiropiranu	35

2.10	Zestawienie ścieżek reakcji izomeryzacji dla singletu i trypletu	36
2.11	Równowaga termodynamiczna spiropiranu w różnych rozpuszczalnikach	37
2.12	Absorpcja spiropiranu w zależności od użytego rozpuszczalnika	37
2.13	Trzy formy spiropiranu	38
2.14	Spiropiran jako sensor na przykładzie detekcji jonów cyjankowych	39
2.15	Fotoizomeryzacja i kompleksacja spiropiranów jonami metali	39
2.16	Racemizacja spiropiranów	40
2.17	Mechanizmy racemizacji spiropiranów	40
2.18	Proces tworzenia merocyjaniny	41
2.19	Degradacja spiropiranów	41
2.20	Solvatochromizm spiropiranów	42
2.21	Solvatochromizm merocyjaniny	43
2.22	Izomery merocyjaniny	43
2.23	Kompleksacja jonami metali przez polimery ze spiropiranami	44
2.24	Schemat oddziaływań pomiędzy cząsteczkami merocyjaniny	45
2.25	Widma UV-Vis poszczególnych agregatów	46
2.26	Mechanizm utleniającej dimeryzacji spiropiranów	46
2.27	Tworzenie polispiropiranów poprzez elektrochemiczną dimeryzację	47
2.28	Termofotodegradacja spiropiranu w matrycy polimerowej	47
2.29	Rozróżnienie zachowań makrocząsteczek	48
2.30	Indukowana światłem agregacja polimerów termoelastycznych	48
2.31	Krystalizacja suwakowa	49
2.32	Rodzaj polimeru fotochromowego a sposób jego przygotowania	51
2.33	Spiropiran jako mechanofor	51
2.34	Przykład związku multifotochromowego	52
2.35	Przykłady dendrymerów ze spiropiranem	52

Rozdział 3

3.1	Krzywe DSC dla proszków spiropiranu dla temperatury maksymalnej 400°C	60
3.2	Krzywe DSC dla proszków SP1 i SP2 dla temperatury maksymalnej 75°C	62
3.3	Widma oscylacyjne dla proszków SP	65
3.4	Schemat przygotowania próbek polimerowych	67
3.5	Wygląd próbek SP-PVA przed i po wyschnięciu	68
3.6	Wygląd próbek SP-PS po przygotowaniu	69
3.7	Wygląd próbek SP-PMMA po wyschnięciu	70
3.8	Folie polimerowe – zachowanie fotochromowe	70
3.9	Krzywe DSC dla folii PVA	72
3.10	Krzywe DSC dla folii PS w THF	73
3.11	Krzywe DSC dla folii PS w toluenie	74
3.12	Krzywe DSC dla folii PMMA	75
3.13	Hipotetyczny sposób połączenia spiropiranu z matrycą	77
3.14	Wygląd powierzchni folii PVA	78
3.15	Wygląd powierzchni folii PS	79
3.16	Wygląd powierzchni folii PMMA	80
3.17	Widmo Ramana przykładowej folii	81
3.18	Widma Ramana dla folii SP1-33 oraz czystej folii PMMA	81
3.19	Widmo Ramana powierzchni folii PMMA	82
3.20	Widmo Ramana powierzchni folii SP1-33	82
3.21	Zmiany widma Ramana w funkcji temperatury dla kompozytu SP1-33	82
3.22	Widma IR folii z PVA	84

3.23	Widma IR folii z PS	85
3.24	Widma IR folii z PMMA	85
3.25	Widma UV-Vis dla folii PVA	88
3.26	Widma UV-Vis dla folii PS z THF	88
3.27	Widma UV-Vis dla folii PS z toluenem	88
3.28	Widma UV-Vis dla folii PMMA	88
3.29	Układ pomiarowy do pomiarów SHG i THG	89
3.30	Wyniki pomiarów wstępnych HG z naświetlaniem lub bez	91
3.31	Wyniki pomiarów wstępnych SHG przez badane folie	92
3.32	Zestawienie wyników pomiarów SHG w trybie ciągłym i skokowym	93
3.33	Zachowanie cząsteczek SP pod wpływem polarności środowiska – schemat	94
3.34	Pomiary skokowe SHG dla roztworów SP z naświetlaniem i bez	95
3.35	Wyniki generowania efektów NLO a moc lasera	96
3.36	Wyniki pomiarów HG dla proszków SP z zależności od energii lasera	97
3.37	Wyniki pomiarów HG dla serii folii w PVA	99
3.38	Wyniki pomiarów HG dla serii folii w PS	99
3.39	Wyniki pomiarów HG dla serii folii w PMMA	99

Rozdział 4

4.1	Testowane metody krystalizacji	104
4.2	Proszki badanych spiropiranów	105
4.3	Przegląd roztworów spiropiranu w różnych rozpuszczalnikach	106
4.4	Przegląd kryształów SP2 dla metody VD	107
4.5	Wygląd kryształów SP2 dla metody VD z sączonego roztworu acetonu	107
4.6	Wyniki krystalizacji SP2 metodą SE w ciemności	108
4.7	Wyniki krystalizacji obu SP metodą SE w temperaturze pokojowej	108
4.8	Wyniki krystalizacji obu SP metodą SE w temperaturze 5°C	109
4.9	Rozwiązana struktura SP2: monokryształ i numeracja atomów	110
4.10	Wyniki pomiarów XRD dla SP2: komórka elementarna, dyfraktogram	111
4.11	Eksperymentalne spiropirany	116

Rozdział 5

5.1	Wyniki optymalizacji geometrii stabilnych cząsteczek SP1	122
5.2	Wyniki optymalizacji geometrii stabilnych cząsteczek SP2	123
5.3	Kąty walencyjne w SP a duże wartości odchyłeń standardowych	124
5.4	Kąty walencyjne w MC1 a duże wartości odchyłeń standardowych	125
5.5	Kąty walencyjne w MC2 a duże wartości odchyłeń standardowych	125
5.6	Parametry strukturalne wszystkich stabilnych cząsteczek spiropiranów	127
5.7	Relacje energetyczne dla spiropiranów w zależności od metody obliczeń	129
5.8	Wzajemne relacje energetyczne dla SP w próżni, metanolu i toluenie	130
5.9	Wzajemne relacje energetyczne dla SP dla wszystkich izomerów	130
5.10	Wzajemne relacje energetyczne – względem globalnego min/max	131
5.11	Wyniki symulacji widm Ramana dla swobodnych cząsteczek spiropiranów	133
5.12	„Robocze” czynniki skalujące dla widm Ramana i IR	134
5.13	Wyniki symulacji widm Ramana dla cząsteczek SP1 i SP2	135
5.14	Widma UV-Vis dla SP2 w metanolu lub w toluenie	137
5.15	Wyniki symulacji widm UV-Vis dla toluenu i metanolu	137
5.16	Widma UV-Vis dla formy otwartej SP2 w metanolu	138
5.17	Wyniki symulacji widm UV-Vis dla PVA	139

5.18	Wyniki obliczeń α dla wszystkich izomerów SP1 i SP2	141
5.19	Wyniki obliczeń β dla wszystkich izomerów SP1 i SP2	142
5.20	Wyniki obliczeń γ dla wszystkich izomerów SP1 i SP2	143
5.21	Wyniki obliczeń właściwości NLO – B3LYP dla MB i DB	148

Rozdział 6

6.1	Przykłady struktur spiropiran-polimer zoptymalizowanych w modelu ONIOM	150
6.2	Wyniki optymalizacji geometrii w modelu ONIOM metodą B3LYP	151
6.3	Maksymalne odchylenia kątów dla SP – ONIOM	153
6.4	Relacje energetyczne dla każdej serii obliczeń – polimer i metoda obliczeń	154
6.5	Relacje energetyczne dla każdej serii obliczeń – stabilność form	154
6.6	Wzajemne relacje energetyczne – ONIOM	155
6.7	Przykładowe widmo IR wyliczone modelem ONIOM	156
6.8	Wpływ liczby merów na rezultaty symulacji widm IR	157
6.9	Porównanie wyników symulacji widm IR dla różnych matryc – ONIOM	157
6.10	Widma UV-Vis dla SP w PVA wyliczone modelem ONIOM	159
6.11	Widma UV-Vis dla SP w PS wyliczone modelem ONIOM	159
6.12	Widma UV-Vis dla SP w PMMA wyliczone modelem ONIOM	160
6.13	Zależność α jako funkcji długości fali wzbudzającej	161
6.14	Zależność β i γ jako funkcji długości fali wzbudzającej	162
6.15	Wyniki obliczeń α dla modelu ONIOM	162
6.16	Wyniki obliczeń β dla modelu ONIOM	163
6.17	Wyniki obliczeń γ dla modelu ONIOM	163

Rozdział 7

7.1	Zestawienie relatywnych energii izomerów spiropiranów dla obu modeli	169
7.2	Zestawienie widm IR dla badanych modeli rozpuszczalnikowych dla SP1	175
7.3	Zestawienie widm IR dla badanych modeli rozpuszczalnikowych dla MC1	175
7.4	Widma IR dla łańcucha PVA w zależności od liczby cząsteczek SP1	176
7.5	Zestawienie widm TD dla obu badanych modeli	178
7.6	Wyniki α dla SCRF w celu zestawienia z wynikami ONIOM	179
7.7	Wyniki β dla SCRF w celu zestawienia z wynikami ONIOM	180
7.8	Wyniki γ dla SCRF w celu zestawienia z wynikami ONIOM	180
7.9	Zestawienie wszystkich eksperymentalnych widm UV-Vis dla folii ze SP	182

Rozdział A

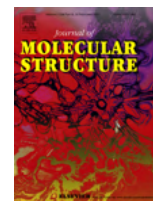
S-1	Pochodne 1-naftolu używane do badań wstępnych	193
S-2	Ustalanie rozpuszczalnika do krystalizacji	194
S-3	Przykłady kryształów 4M1N uzyskanych metodą SE	195
S-4	Przykłady kryształów 4M1N uzyskanych metodą LLD	195
S-5	Przykłady kryształów 4M1N otrzymanych metodą VD oraz SC	195
S-6	Przykłady kryształów 5A1N uzyskanych metodą VD	195
S-7	Istotne parametry wpływające na skuteczność krystalizacji	196
S-8	Wpływ temperatury na krystalizację 4M1N dla THF	197
S-9	Wpływ temperatury na krystalizację 4M1N dla acetonu	197
S-10	Wpływ temperatury na krystalizację - analiza teoretyczna	198
S-11	Wpływ czystości roztworu na krystalizację 4M1N dla THF	199
S-12	Wpływ czystości roztworu na krystalizację 4M1N dla acetonu	199

S-13	Wpływ czystości roztworu na krystalizację - analiza teoretyczna	199
S-14	Monokryształ β -krustacyjaniny	200
S-15	Wpływ powierzchni naczynia na krystalizację 4M1N dla THF	201
S-16	Wpływ powierzchni naczynia na krystalizację 4M1N dla acetonu	201
S-17	Wpływ powierzchni naczynia na krystalizację - analiza teoretyczna	201
S-18	Wpływ czasu dyfuzji na krystalizację 4M1N dla THF	203
S-19	Wpływ czasu dyfuzji na krystalizację 4M1N dla acetonu	203
S-20	Wpływ czasu dyfuzji na krystalizację - analiza teoretyczna	203
S-21	Wpływ szybkości odparowania na krystalizację 4M1N dla THF	204
S-22	Wpływ szybkości odparowania na krystalizację 4M1N dla acetonu	205
S-23	Wpływ szybkości odparowania na krystalizację - analiza teoretyczna	205
S-24	Wpływ wyboru rozpuszczalników na krystalizację 4M1N	206
S-25	Wpływ wyboru rozpuszczalników na krystalizację - analiza teoretyczna	207
S-26	Wyniki optymalizacji geometrii niestabilnych cząsteczek SP1 i SP2	208
S-27	Wyniki optymalizacji geometrii w zależności od zdefiniowania polimerów	209
S-28	Widma IR w zależności od parametrów definiujących polimery	209
S-29	Widma UV-Vis w zależności od parametrów definiujących polimery	210
S-30	Wyniki obliczeń NLO w zależności od parametrów definiujących polimery	210
S-31	Relacje energetyczne pomiędzy badanymi cząsteczkami spiropiranów	211
S-32	Zestawienie całkowitej energii cząsteczek w modelu ONIOM	212
S-33	Wyniki symulacji widma Ramana - merocyjaniny SP1 i SP2	213
S-34	Analiza czynników skalujących dla cząsteczki SP1 dla widm Ramana	214
S-35	Analiza czynników skalujących dla cząsteczki SP2 dla widm Ramana	215
S-36	Wyniki symulacji widm Ramana dla cząsteczki MC1	216
S-37	Wyniki symulacji widm Ramana dla cząsteczki MC2	217
S-38	Analiza czynników skalujących dla cząsteczek SP dla widm IR	218
S-39	Wyniki symulacji widm IR dla polimerów - SP1	219
S-40	Wyniki symulacji widm IR dla polimerów - SP2	219
S-41	Wpływ użytej bazy funkcyjnej na rezultaty symulacji widm IR	220
S-42	Porównanie wyników symulacji widm IR dla różnych cząsteczek cz. 1	221
S-43	Porównanie wyników symulacji widm IR dla różnych cząsteczek cz. 2	222

Dorobek naukowy

I Artykuły

- 1) P. Brągiel, I. Radkowska, R. Belka, B. Marciniak, Z. Bąk
Structural, spectroscopic and NLO features of the 4-chloro-1-naphthol
Journal of Molecular Structure, 1154, 2018, 27-38
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.10.017>
- 2) P. Brągiel, P. Ficek, W. Prochwicz, I. Radkowska, N. Veeraiiah
Are the phosphorus-rich Na₂O-CaO-B₂O₃-SiO₂-P₂O₅ glasses bio-active and what is an influence of doping with manganese oxide?
Materials Science Poland, 35(4), 2017, 760-766
<https://doi.org/10.1515/msp-2017-0093>
- 3) I. Radkowska, P. Brągiel, R. Belka, P. Ficek
Non-linear optical properties of polystyrene and polyvinyl alcohol composites with 4-methoxy-1-naphthol
Zeitschrift für Physikalische Chemie, 2020
<https://doi.org/10.1515/zpch-2019-1594>
- 4) I. Radkowska, P. Brągiel
1-Naphthols as components for multifunctional material systems (MFMS): the molecular modeling approach
Structural Chemistry, 32, 2021, 259-273
<https://doi.org/10.1007/s11224-020-01674-x>



II Konferencje naukowe

Wystąpienia ustne

- 1)  30.05-02.06.2015 Szack, Ukraina
I International Conference "Topical Issues of Fundamental Sciences"
I. Radkowska, P. Brągiel
4-Chloro-1-naphthol and 4-methoxy-1-naphthol as Components of the NLO Polymer Composites – DFT Study
- 2)  27-29.06.2016, Graz, Austria
nanoFIS – Functional Integrated nano Systems
I. Radkowska, P. Brągiel
Spiopyrans in Polymer Films – the NLO Aspect
- 3)  19-21.07.2017, Las Palmas, Hiszpania
2nd International Conference on Sustainable Materials Science and Technology
I. Radkowska, P. Brągiel, I. Fuks-Janczarek, Z. Bąk
Spiopyran Polymeric Films as NLO Functional Materials – experiments and DFT calculations
- 4)  19-21.07.2017, Las Palmas, Hiszpania
2nd International Conference on Sustainable Materials Science and Technology
I. Radkowska, P. Brągiel
4-Chloro-1-naphthol and 4-methoxy-1-naphthol in NLO applications – theoretical considerations
- 5)  21-25.05.2018 Iwano-Frankiwnsk, Ukraina
11-th International Conference "Electronic Processes In Organic And Inorganic Materials"
I. Radkowska, P. Brągiel
Spiopyrans As NLO Functional Materials – A Theoretical Study
- 6)  21-25.05.2018 Iwano-Frankiwnsk, Ukraina
11-th International Conference "Electronic Processes In Organic And Inorganic Materials"
I. Radkowska, P. Brągiel, P. Czaja, B. Marciniak, Z. Bąk
NLO Properties Of Selected 1-Naphthol Derivatives
- 7)  21-25.05.2018 Iwano-Frankiwnsk, Ukraina
11-th International Conference "Electronic Processes In Organic And Inorganic Materials"
I. Radkowska, P. Brągiel, A. Ingram, S.W. Tkaczyk, Z. Bąk
Spiopyran Polymeric Thin Layers – Dielectric Properties
- 8)  10-13.06.2018 Częstochowa, Polska
21th International Seminar On Physics And Chemistry Of Solids and advanced materials (ISPCS21)
I. Radkowska, P. Brągiel, P. Czaja, B. Marciniak
DFT Analysis Of NLO Properties For Selected 1-Naphthol Derivatives

9)



13.06.2017, Częstochowa, Polska

II Częstochowskie Forum Młodych: „Nauka. Lubię to”

Iłona Radkowska*Spiropiran – cząsteczka rodem z komiksu***Postery**

1)



26-31.07.2015, Turyn, Włochy

CHITEL – International Congress of Theoretical Chemists of Latin Expression

I. Radkowska, P. Brągiel*Spiropyrans As Materials For Nonlinear Optics – Theoretical Analysis on DFT Level*

2)



27-28.01.2015, Łuck, Ukraina

International Internet Conference for Young Researchers and Students «Topical Issues of Fundamental and Applied Studies»

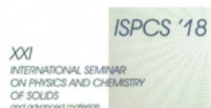
I. Radkowska*Conformational Isomers of 4-chloro-1-naphthol and 4-methoxy-1-naphthol - Theoretical Analysis*

3)



10-13.06.2018 Częstochowa, Polska

21th International Seminar On Physics And Chemistry Of Solids and advanced materials (ISPCS21)

I. Radkowska, Z. Bąk, P. Brągiel, M. Piasecki, M. Valente, R. Belka, A. Ingram, M. Kostrzewa*Electrical And Up-Conversion Optical Properties Of A Double Doped Tellurium-Bismuth Glass*

4)



01-02.02.2019 Kraków, Polska, Konferencja Online

Ogólnokrajowa konferencja "Młody Naukowiec - Część IV Nauki Interdyscyplinarne"

I. Radkowska*Warstwy polimerowe zawierające spiropiran - badania eksperymentalne i obliczenia DFT***III Aplikowane projekty****Konkurs Preludium**

1) edycja 15

Wpływ matrycy na przejścia fotochromowe w związkach z atomem spiro

2) edycja 16

Materiały funkcjonalne zawierające nowe związki na bazie azo-chalkonów

3) edycja 18

Azo-chalkony – materiały funkcjonalne do zastosowań optycznych

