

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

НОСОВА Дарья Алексеевна

**ВЛИЯНИЕ АГРЕГАЦИИ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2018

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном университете

Научный руководитель: **Цыганенко Алексей Алексеевич**, доктор физ.-мат. наук, профессор, профессор кафедры общей физики 2 Санкт-Петербургского государственного университета

Официальные оппоненты: **Ястребов Сергей Гурьевич**, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории фотоэлектрических явлений в полупроводниках ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН (г. Санкт-Петербург)

Маслов Владимир Григорьевич, доктор физико-математических наук, профессор ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики» (г. Санкт-Петербург)

Ведущая организация: **Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН** (г. Москва)

Защита состоится «__» _____ 2018 года в _____ на заседании диссертационного совета Д. 212.232.33 по защите диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 198504, г. Санкт-Петербург, ул. Ульяновская, д.1, малый конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета по адресу: 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9. Диссертация и автореферат размещены на сайте: *disser.spbu.ru*.

Автореферат разослан «__» _____ 2018 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д.212.232.33,
кандидат физ.-мат. наук, доцент

Поляничко А.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Производные бензойной кислоты широко применяют в различных сферах деятельности человека от пищевой и химической промышленности до медицины и фармакологии, а также при производстве светодиодной и лазерной техники.

Удобство применения производных бензойной кислоты в вышеперечисленных областях обусловлено наличием у них специфических свойств. В результате образования водородных связей они образуют димеры и более сложные агрегаты. Димеризация и дальнейшая агрегация исследуемых соединений может приводить к значительному изменению фотофизических свойств.

В некоторых органических соединениях наблюдается такое аномальное явление, как агрегатно-индуцированная люминесценция, при котором свободно вращающиеся группы органических люминофоров фиксируются без образования эксимеров, что уменьшает вероятность тушения и приводит к тому, что эффективность фотолюминесценции в твёрдом состоянии становится выше, чем в растворе, в отличие от большинства органических соединений, где интенсивность в растворах выше.

Отдельный интерес вызывает влияние агрегации на процессы переноса энергии в примесных кристаллах исследуемых кислот в тех случаях, когда исследуемые соединения внедряются в матрицы слабо люминесцирующих молекул.

В диссертации представлены результаты исследования трёх производных бензойной кислоты: N-фенилантраниловой, мефенамовой и нифлумовой кислот. Исследования проводились тремя различными методами: люминесцентной спектроскопии; ИК-спектроскопии и методами квантовой химии. Были изучены спектральные свойства исследуемых кислот в растворах, в виде примесей в кристаллах и напыленных в вакууме плёнок. Показано, как меняются спектральные свойства данных соединений при димеризации, введении в кристаллическую матрицу и формировании кристаллической фазы. Результаты, представленные в диссертации, согласуются с данными, имеющимися в научной литературе по представленной в диссертации тематике.

Цели и задачи. Основной целью диссертационного исследования было: определить, как степень агрегации влияет на спектральные свойства N-фенилантраниловой, мефенамовой и нифлумовой кислот.

Для реализации этой цели в процессе работы были поставлены следующие **задачи**: исследовать ИК-спектры растворов и напылённых плёнок N-фенилантраниловой, мефенамовой и нифлумовой кислот; исследовать спектры люминесценции, возбуждения люминесценции растворов и кристаллов N-фенилантраниловой, мефенамовой и нифлумовой кислот; исследовать спектры люминесценции и возбуждения люминесценции примесных кристаллов различных матриц с примесями этих соединений; произвести квантово-химические расчёты по оптимизации геометрии их мономеров и димеров, рассчитать положение энергетических НОМО и LUMO уровней, УФ-спектры поглощения, ИК-спектры мономеров и димеров исследуемых кислот.

Научная новизна работы состоит в том, что в ней впервые:

получены спектрально-люминесцентные характеристики растворов N-фенилантраниловой, мефенамовой и нифлумовой кислот в дихлорметане, хлороформе и четырёххлористом углероде в широком диапазоне концентраций;

изучена зависимость ИК-спектров растворов исследуемых соединений в четырёххлористом углероде от температуры, обнаружено формирование димеров и определена энтальпия димеризации;

установлена сенсibilизированная люминесценция в примесных кристаллах, при внедрении примесей исследуемых соединений в матрицы альфабромкамфары, 2-аминобензотиазолы, бензойной кислоты, гексаметилбензола, 2, 3-дихлормалеинового ангидрида и парадибромбензола;

получены ИК-спектры напылённых плёнок N-фенилантраниловой, мефенамовой и нифлумовой кислот и изучены их изменения при кристаллизации.

Научная и практическая значимость работы. Накопление новых данных о влиянии димеризации и последующей агрегации N-фенилантраниловой, мефенамовой и нифлумовой кислот на их спектральные свойства позволяет расширить представления о природе фотофизических процессов, таких как агрегатно-индуцированная и сенсibilизированная люминесценция. Понимание возможности применения полученной новой информации имеет практическую значимость, поскольку использование подобных систем предполагается в качестве флуоресцентных датчиков, биологических зондов (для белка, ДНК, РНК, сахара, фосфолипида и т. д.), маркеров

иммуноанализа, мультистимулирующих наноматериалов и активных слоёв при изготовлении органических светоизлучающих диодов.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Информацию о переходе исследуемых соединений из аморфного в кристаллическое состояние позволяет получить разработанный метод регистрации ИК-спектров плёнок, напылённых на охлаждённую подложку.
2. Агрегатно-индуцированная люминесценция N-фенилантраниловой, мефенамовой и нифлумовой кислот в кристаллическом состоянии (в том числе и в примесном кристалле) возникает в результате образования межмолекулярных водородных связей и ассоциации этих молекул.
3. Увеличение интенсивности спектров люминесценции и возбуждения люминесценции растворов N-фенилантраниловой, мефенамовой и нифлумовой кислот при повышении концентрации растворов является следствием агрегации кислот, а также влиянием рассеяния.

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, приготовлении образцов, проведении и обработке результатов спектральных измерений, подготовке материалов публикаций и выступлении на конференциях.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 2 статьи в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК и 6 тезисов докладов конференций.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на всероссийских и международных конференциях:

1. XI International conference «Atomic and Molecular Pulsed Lasers», 16—20 сентября 2013 г., Томск, Россия.
2. International student Conference «Science and Progress», 10—14 ноября 2014 г., Санкт-Петербург, Россия.
3. 5-ая Международная конференция «Фотохимия полупроводников (Semiconductor Photochemistry), SP5», 27—31 июля 2015 г., Санкт-Петербург, Россия.
4. The 4th International Symposium «MOLECULAR PHOTONICS» dedicated to academician A.N. Terenin, 21—24 июля 2016 г., Санкт-Петербург, Россия.
5. 21-th International Conference on photochemical conversion and storage of solar energy, 25—29 июля 2016 г., Санкт-Петербург, Россия.

6. Молодежный научный форум «Open Science 2016» на базе ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова» НИЦ «Курчатовский институт», 16—18 ноября 2016 года, г. Гатчина Ленинградской области.

Структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 138 страницах и содержит 86 рисунков, 7 таблиц, 10 схем и 139 источников литературы. Структура изложения включает введение, литературный обзор (глава 1), методику и технику эксперимента (глава 2), обсуждение результатов (главы 3, 4, 5), заключение и список литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **ВВЕДЕНИИ** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы её цели и задачи, положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы.

ГЛАВА 1 разделена на шесть разделов, включающие в себя литературные сведения о влиянии димеризации и агрегации органических кислот на их спектральные свойства, также представлены основные характеристики исследуемых соединений. В первом разделе изложены основные сведения о димеризации и ассоциации карбоновых кислот, находящихся в растворённом состоянии. Второй раздел посвящён влиянию растворителя на электронные спектры органических соединений, а также эффекту «активации» флуоресценции полярным растворителем. Третий раздел посвящён теории переноса энергии электронного возбуждения: рассмотрены механизмы протекания межмолекулярного переноса энергии; сенсibilизированная люминесценция; перенос энергии в примесных кристаллах. Четвертый раздел содержит описание явления агрегатно-индуцированной люминесценции. Пятый раздел представляют собой обзор литературы об особенностях ИК-спектров карбоновых кислот: рассмотрены валентные колебания ОН и С=О карбоксильной группы; описаны различные аспекты влияния димеризации на ИК-спектры; рассмотрен ряд работ, в которых приведены данные о величине энтальпии димеризации бензойной кислоты и её производных. Шестой раздел посвящён описанию структурных и спектральных характеристик исследуемых соединений.

ГЛАВА 2 представляет собой изложение экспериментальных методов, применяемых в работе. Глава разделена на четыре раздела. Первый раздел посвящён описанию физических свойств исходных соединений: кристаллических матриц,

растворителей. Второй раздел описывает методику приготовления образцов: растворов разной концентрации и примесных кристаллов. Третий раздел посвящён рассмотрению методики проведения спектрометрических измерений: описаны приборы, используемые в работе для регистрации спектров; приведены данные о выборе геометрии проведения экспериментов по регистрации спектров люминесценции и возбуждения люминесценции; описана разработанная методика регистрации ИК-спектров напылённых на охлаждённую подложку плёнок; приведены алгоритмы проводимых квантово-химических расчётов.

ГЛАВА 3 посвящена изучению ИК-спектров растворов исследуемых кислот в четырёххлористом углероде (CCl_4) и напылённых плёнок. Глава разделена на три раздела. В первом рассматриваются ИК-спектры растворов исследуемых соединений в CCl_4 , $C=0,01$ М. Показано, что при повышении температуры растворов в колебательных спектрах после вычитания спектров CCl_4 и атмосферной воды, наблюдалось перераспределение площадей некоторых полос: перераспределение интенсивности полос, принадлежащих валентным колебаниям OH ($3300\text{—}3600\text{ см}^{-1}$) и C=O ($1630\text{—}1750\text{ см}^{-1}$) карбоксильной группы. Наличие в спектрах устойчивых изобестических точек, где коэффициент поглощения одинаков для димеров и мономеров говорит о том, что в равновесии участвуют только две эти формы, и при данной концентрации более сложных агрегатов не образуется. При повышении температуры, как и следует ожидать, возрастает концентрация мономеров (для N-фенилантраниловой кислоты мономерам соответствуют полосы — $3540, 1704\text{ см}^{-1}$; для мекфенамовой кислоты — $3540, 1704\text{ см}^{-1}$; для нифлумовой кислоты — $3530, 1710\text{ см}^{-1}$). По данным из спектров, снятых при разных температурах, была построена зависимость логарифма отношения интегральной интенсивности полос от обратной температуры (график Вант-Гоффа) для полос OH и C=O . Значения интегральной интенсивности, полученные непосредственно с помощью программы OMNIC, определялись с большой погрешностью из-за сильной зависимости результата от выбора базовой линии. Поэтому для построения графиков Вант-Гоффа использовались интенсивности, полученные путём разложения полос на контуры, производилось двумя разными способами, дающими более воспроизводимые близкие результаты. Рассчитанные по наклону графиков Вант-Гоффа значения энтальпии димеризации для разных полос при разложении их на контуры разными методами сведены в таблице 1.

Значение энтальпии димеризации для исследуемых кислот.

Кислота	Положение полос, см^{-1}	Разложение полос на контуры по методу Гаусса		Разложение полос на контуры по методу Лоренца	
		$-\Delta H_0$, кДж/моль	$-\Delta H_0$, ккал/моль	$-\Delta H_0$, кДж/моль	$-\Delta H_0$, ккал/моль
NPhA	3340/3540	29±3	6,8±0,5	24±3	5,8±0,5
Mef	3340/3540	26±3	6,1±0,5	—	—
	1663/1704	—	—	27±3	6,5±0,5
Nif	1670/1710	30±3	7,2±0,5	—	—

При нагревании раствора Nif в CCl_4 ($C=0,1 \text{ M}$) до 41°C в ИК-спектре также растут полосы мономера при 1710 и 3534 см^{-1} , однако изобестической точки не наблюдается, и одновременно растут полосы димеров. При понижении температуры раствор становится мутным и менее прозрачным в ИК области, а вид спектра существенно меняется, особенно в низкочастотной области. Максимумы полос смещаются, а их контур становится несимметричным, пилообразным с «хвостом» с низкочастотной стороны и крутым высокочастотным склоном, обрывающимся в зону сравнительно большей прозрачности. Такой вид ИК-спектра характерен для сильно рассеивающих систем, где показатель преломления сильно меняется в области полос поглощения.

Во втором разделе показаны результаты исследования ИК-спектров напылённых в вакууме при низкой температуре плёнок исследуемых кислот. В ИК-спектрах плёнок всех трёх кислот уже не видно полос, принадлежащих мономерам, но есть полосы, которые можно отнести к димерам и ассоциатам, состоящим из димеров. Наблюдается также падение прозрачности в высокочастотной области, объясняемое частотной зависимостью потерь на рассеяние, которое усиливается при повышении температуры. ИК-спектры напылённых на охлаждённую подложку плёнок исследуемых кислот при повышении температуры демонстрируют два типа изменений: обратимое незначительное изменение некоторых отдельных частот и необратимые изменения, такие как усиление рассеяния, о котором свидетельствует нарастание склона спектров в высокочастотной области, а также значительные изменения ИК-спектров, в частности, появление новых узких полос в спектре Nif. Самые значительные изменения в спектрах происходят при нагревании плёнок Nif от $+8$ до $+17^\circ\text{C}$: вместо широких полос при

1164—1122 cm^{-1} возникают узкие интенсивные полосы при 1156, 1148 и 1111 cm^{-1} , и ряд более слабых при 1361, 1351, 1288 и 1089 cm^{-1} (рис. 1), которые свидетельствуют о кристаллизации плёнок по мере повышения температуры. Интенсивные полосы в этой

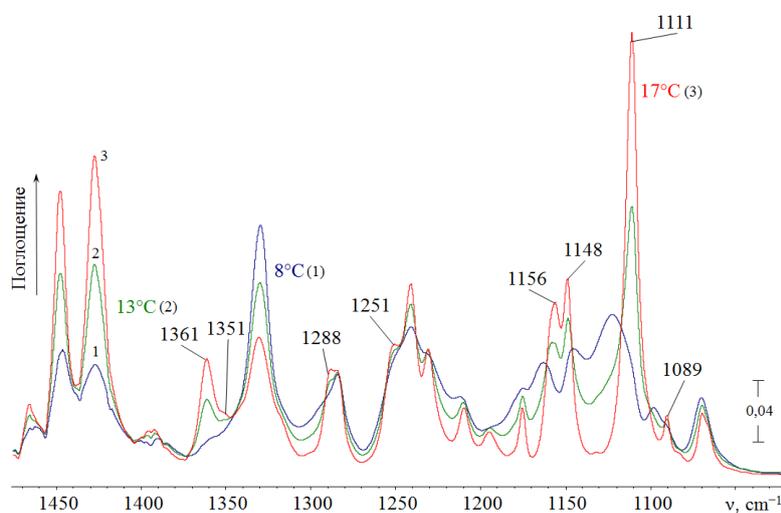


Рис. 1. Изменения в ИК-спектры напылённой плёнки NiF при повышении температуры +8°C (1); +13°C (2); +17°C (3).

области принадлежат валентным колебаниям C-F групп CF_3 . Ранее [1] было показано, что в результате сильного резонансного диполь-дипольного взаимодействия наиболее интенсивная полоса колебания ν_3 молекул CF_4 при адсорбции на поверхности ZnO расщепляется на две составляющие, соответствующие коллективным колебаниям ансамбля молекул с разной ориентацией направления колебания дипольного момента относительно поверхности. Очевидно, и в нашем случае при формировании упаковки димеров кислоты в кристалл, группы CF_3 разных молекул образуют ансамбль с обобществлёнными колебаниями, которым соответствует триплет при 1156, 1148 и 1111 cm^{-1} . В спектре мономера этим колебаниям принадлежит полоса C-F при 1132 cm^{-1} .

В третьем разделе приведён сравнительный анализ ИК-спектров напылённых плёнок и растворов нифлумовой кислоты в CCl_4 . В спектре NiF наблюдается узкая интенсивная полоса 1111 cm^{-1} . При этой же частоте в ИК-спектре раствора 0,1 М при комнатной температуре наблюдается искаженная рассеянием полоса.

Таким образом, ИК-спектры позволяют различить до 4 состояний исследуемых кислот: мономеры, димеры, аморфная плёнка и кристаллическое состояние. В разбавленных растворах всех кислот в CCl_4 присутствуют как мономеры, так и димеры, соотношение между которыми зависит от температуры. Из температурной зависимости интенсивностей полос валентных колебаний OH и C=O удастся оценить энтальпию димеризации, величина которой находится в согласии с имеющимися литературными

данными. При высокой концентрации кислот ($C = 10^{-1}$ М) происходит агломерация кислот с образованием частиц твёрдой фазы.

ИК-спектры плёнок свидетельствуют об отсутствии мономеров, указывая на то, что плёнки состоят из упакованных различным образом димеров. Переход в кристаллическое состояние происходит при повышении температуры плёнок, напылённых на охлажденную подложку, в интервале от 0 до 20°C. Наиболее ярко переход в кристаллическое состояние проявляется в спектрах Nif, сильная полоса валентных колебаний C–F групп CF₃ обнаруживает расщепление, вызванное резонансным диполь-дипольным взаимодействием, которое усиливается при формировании плотной упаковки из димеров в кристалле.

ГЛАВА 4 разбита на 4 раздела, содержит спектрально-люминесцентные характеристики исследуемых кислот. В первом разделе говорится о спектрально-люминесцентных характеристиках растворов. На вид спектров люминесценции растворов исследуемых кислот не влияет ни растворитель, ни длина волны возбуждающего света, ни геометрия эксперимента, ни изменение температуры растворов. Спектры люминесценции расположены в диапазоне длин волн 350—600 нм. Увеличение концентрации раствора NPhA в CCl₄ в 1,5 раза при переходе к концентрации $8 \cdot 10^{-2}$ М, приводит к возрастанию интенсивности люминесценции в 3,5 раза. Повышение температуры раствора, как и ожидалось, приводит к уменьшению интенсивности люминесценции, но не приводит к изменению контура спектра люминесценции. Изменения происходят также в положении максимума люминесценции: наблюдается длинноволновый сдвиг максимума при увеличении полярности растворителя; длинноволновый сдвиг максимума люминесценции при повышении концентрации раствора, объяснимый, влиянием рассеяния, вызываемом образованием взвеси, проявляющей себя также и в ИК-спектрах раствора Nif в CCl₄ (0,1 М). В разделе представлены спектрально-люминесцентные характеристики раствора Nif в CCl₄ (0,1 М) в тонкослойной (0,35 мм) кювете. Ожидалось, что при изменении геометрии эксперимента (повороте кюветы из положения 45° к направлению возбуждающего света, в положение 135° к положению возбуждающего света), можно будет обнаружить уменьшение интенсивности люминесценции вследствие рассеяния, однако интенсивность люминесценции не упала, а осталась на приблизительно том же уровне.

Кроме того, обнаружилось смещение максимума люминесценции на 15 нм в длинноволновую сторону, при этом полоса люминесценции уширилась.

Равновесие между мономерами, димерами и более крупными ассоциатами чувствительно к температуре, поэтому была изучена температурная зависимость спектров люминесценции и возбуждения люминесценции растворов NPhA в CCl₄. Полученные результаты показывают, что при повышении температуры, интенсивность люминесценции снижается, общий вид спектра при этом не меняется, новых полос не появляется.

Во втором разделе представлены спектрально-люминесцентные характеристики кристаллов исследуемых кислот. Спектры люминесценции всех трёх кислот схожи, располагаются в области длин волн 400—550 нм. Спектры возбуждения люминесценции уширены в длинноволновую область, в них проявляется колебательная структура. Контуры спектров люминесценции и возбуждения люминесценции кристаллов и растворов кислот, исследованных в тонкослойной кювете, мало отличаются друг от друга. Можно отметить лишь небольшой коротковолновый сдвиг максимума люминесценции кристаллических образцов относительно растворов.

Третий раздел посвящён результатам спектрально-люминесцентного анализа примесных поликристаллов. В качестве матриц, в которые внедрялись молекулы исследуемых кислот, были использованы следующие соединения: альфабромкамфара (АБК), 2-аминобензотиазол (2АБТ), бензойная кислота (БК), гексаметилбензол (ГМБ), 2,3-дихлормалеиновый ангидрид (2,3ДХМА), парадибромбензол (ПДББ). В процессе исследования были приготовлены примесные кристаллы малой концентрации ($C=10^{-2}$ М) для того, чтобы уменьшить вероятность образования больших агрегатов исследуемых кислот в матрице. Матрицы подбирались исходя из энергетических соображений так, чтобы их LUMO уровни были либо выше уровней примесей и при возбуждении матрицы могла наблюдаться сенсibilизированная люминесценция примеси, либо ниже так, чтобы при возбуждении примеси наблюдалась сенсibilизированная люминесценция матрицы. Для некоторых систем спектр примесного образца представлял собой суперпозицию спектров люминесценции матрицы и примеси, что свидетельствовало о наличии в этих системах сенсibilизированной люминесценции. Такими системами стали: ГМБ, ПДББ с примесью NPhA; АБК, БК, ГМБ, ПДББ с примесью Nif; ПДББ с примесью Meф.

В результате внедрения NPhA и MeF в кристаллические матрицы димеры исследуемых кислот сенсбилизируют люминесценцию матриц (ГМБ, ПДББ), энергетические LUMO уровни которых расположены ниже уровней примесей. При внедрении Nif как в матрицы с уровнями, расположенными ниже её уровней (БК, ГМБ, ПДББ), так и АБК, LUMO уровень которой расположен выше LUMO уровня Nif, возбуждение примеси приводит к тому, что в спектрах примесных кристаллов наблюдается интенсивная люминесценция как примеси, так и матрицы. ИК-спектры напылённых плёнок свидетельствуют о том, что при комнатной температуре исследуемые соединения находятся в кристаллическом состоянии. Исследование электронных спектров чистых примесей показывает, что они обладают сильной люминесценцией, во много раз превосходящей их люминесценцию в растворах. Эти данные свидетельствуют о том, что интенсивная люминесценция матриц в примесных кристаллах, сенсбилизируемая возбуждением примеси связана с агрегатно-индуцированной люминесценцией примеси.

Четвёртый раздел посвящён исследованию влияния кристаллической структуры на спектрально-люминесцентные характеристики исследуемых кислот в химически подобных средах, отличающихся фазовым состоянием — в виде раствора в бензоле, в поликристаллическом состоянии и в матрице гексаметилбензола. Показано, что при внедрении исследованных кислот в матрицу гексаметилбензола в спектрах, полученных образцов при возбуждении матрицы ($\lambda_{\text{возб}}=370$ нм) наблюдается только люминесценция примесей. Люминесценция растворов всех трёх кислот в бензоле обладает слабой интенсивностью. Кристаллическая решётка гексаметилбензола ограничивает подвижность молекул, обеспечивая жёсткость структур молекул примесей, что уменьшает вероятность безызлучательной деградации электронной энергии. Основными причинами увеличения интенсивности люминесценции при фиксации в матричном кристалле является образование межмолекулярных водородных связей и димеризация исследуемых соединений.

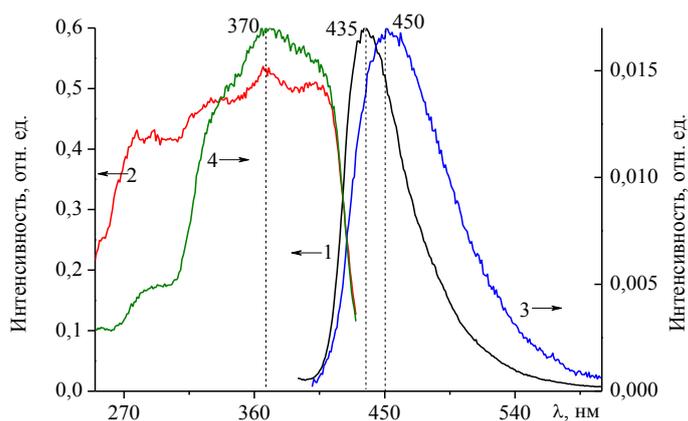


Рис. 2. Спектр люминесценции кристалла NPhA, $\lambda_{\text{возб}}=370$ нм (1); спектр возбуждения кристалла NPhA $\lambda_{\text{рег}}=450$ нм (2); спектр люминесценции раствора NPhA в CCl_4 , $C=10^{-2}$ М, $\lambda_{\text{возб}}=380$ нм (3); раствора NPhA в CCl_4 , $C=10^{-2}$ М, $\lambda_{\text{рег}}=450$ нм (4).

растворов регистрировались на отражение, кювета располагалась под углом 45° к направлению возбуждающего света, а спектрально-люминесцентные характеристики кристаллов исследуемых кислот были получены при расположении кюветы фронтально возбуждающему свету.

Оптическая плотность раствора NPhA в CCl_4 ($C=10^{-5}$ М) такова, что свет, попадающий в него ослабляется примерно в 2 раза, значит поглощается 50% падающего излучения, раствор большей концентрации (0,01 М) практически полностью поглощает весь, падающий на него свет. Таким образом, усиление интенсивности спектров люминесценции кристаллов более, чем в 30 раз (по шкале относительных единиц) невозможно объяснить только геометрией эксперимента и влиянием рассеяния. Это означает, что кристаллический образец люминесцирует во много раз интенсивнее, чем раствор. Это связано не только с большим количеством люминесцирующих в кристалле молекул, но и с тем, что при комнатной температуре в кристалле молекулы находятся в виде димеров или более крупных агрегатов, которые были обнаружены в ИК-спектрах напылённых плёнок. Эти данные свидетельствуют о наличии в кристаллах агрегатно-индуцированной люминесценции.

ГЛАВА 5 посвящена квантово-химическим расчётам. В процессе работы была проведена оптимизация геометрии мономеров и димеров исследуемых соединений. Для этого был использован метод B3LYP/6-311++G(d,p): для NPhA был обнаружен 1 конформер мономера; для Mef — 2 устойчивых конформера мономера, один из которых

Пятый раздел посвящён сравнению спектров люминесценции и возбуждения люминесценции растворов и кристаллов исследуемых кислот (рис. 2).

Для регистрации спектров люминесценции и возбуждения люминесценции растворов использовались кюветы одинаковой толщины (1,5 мм), спектры люминесценции и возбуждения

соответствовал глобальному, а другой — локальному минимуму на ППЭ. Для построения димера был выбран мономер, соответствующий глобальному минимуму ППЭ. Далее были рассчитаны ИК-спектры мономеров Nif и Mef. Оптимизированная геометрия и ИК-спектры димеров были получены тем же методом. ИК-данные, полученные экспериментально, достаточно хорошо согласуются с данными квантово-химических расчётов положения полос мономеров и димеров в ИК-спектрах кислот (таблица 2).

Таблица 2.

Положения νOH и νCO мономеров и димеров исследуемых кислот.

Исследуемое соединение	Мономер				Димер			
	$\nu\text{OH}, \text{см}^{-1}$		$\nu\text{CO}, \text{см}^{-1}$		$\nu\text{OH}, \text{см}^{-1}$		$\nu\text{CO}, \text{см}^{-1}$	
	эксп-нт	расчёт	эксп-нт	расчёт	эксп-нт	расчёт	эксп-нт	расчёт
NPhA	3540	3758	1704	1775	3340	3198	1665	1678
Mef	3540	3745	1704	1707	3340	3192	1663	1656

Результаты расчётов указывают на существенное различие в спектрах мономеров и димеров, что согласуется экспериментальными данными. Лучше всего воспроизводятся частоты карбонильной группы. Разница в положении частот колебаний ОН, полученных экспериментальным путём и рассчитанных методами квантовой химии, объясняется тем, что квантово-химический расчёт не учитывает ангармоничность.

Положение максимумов спектров поглощения растворов исследуемых кислот с хорошей точностью совпадает как с положением максимумов спектров возбуждения люминесценции, так и с положением максимумов спектров УФ-поглощения, рассчитанных методами квантовой химии (таблица 3).

Таблица 3.

Таблица соответствия положения максимумов экспериментальных спектров возбуждения люминесценции и УФ-поглощения, а также рассчитанного УФ-спектра поглощения кислот.

Исследуемое соединение	Поглощение, нм	Возбуждение люминесценции, нм	Поглощение (расчёт), нм
NPhA	280, 365	275, 360	260, 320
Mef	280, 370	—	280, 358

Таким образом, сопоставление результатов, полученных методами ИК- и УФ-спектроскопии с результатами квантово-химических расчётов подтверждает надёжность полученных в работе данных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных экспериментальных результатов позволяет сделать следующие **ВЫВОДЫ:**

1. Установлено по крайней мере четыре состояния исследуемых соединений: в растворах низкой концентрации (0,01 М) присутствуют мономеры и димеры, в сильно концентрированных растворах (0,1 М) также кристаллическая взвесь, тогда как при напылении на охлаждённую подложку образуется аморфная плёнка, которая при повышении температуры кристаллизуется.
2. При увеличении концентрации растворов исследуемых кислот наблюдается усиление интенсивности люминесценции и перераспределение интенсивности полос в спектрах возбуждения, что объясняется ассоциацией кислот и свидетельствует о наличии агрегатно-индуцированной люминесценции в сильно концентрированных растворах.
3. Интенсивность люминесценции кристаллических образцов значительно выше, чем у растворов исследуемых соединений, что является свидетельством агрегатно-индуцированной люминесценции.
4. Внедрение исследуемых кислот в качестве примеси в кристаллические матрицы показало, что при встраивании в матричный кристалл агрегатно-индуцированная люминесценция примеси обуславливает сенсibilизированную люминесценцию матрицы.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи:

1. *Носова, Д.А.* Влияние кристаллической структуры на агрегатно-индуцированную люминесценцию производных аминобензойной кислоты / Д.А. Носова [и др.] // Оптика и спектроскопия. — 2014. — Т. 117. — №6. — СС. 880—886.
2. *Носова, Д.А.* Спектрально-люминесцентные исследования примесных кристаллов триптицена / Д.А. Носова [и др.] // Вестник СПбГУ. — 2016. — Сер. 4. — Т. 3 (61). — Вып. 3. — СС. 279—287.

Тезисы докладов конференций:

1. *Nosova D. A., Visotskaya S. O., Zarochentseva E. P., Klemesheva N. A., Krauklis I. V., Rozhkova J. A., Korotkov V. I.* Quantum-chemical study of the electronic structure and

- absorption spectrum of the acetanilide. In: Conference Abstracts XI International conference «Atomic and Molecular Pulsed Lasers», Tomsk, 2013.
2. *Nosova D. A.* Aggregation of molecules of mefenamic, niflumic and N-phenylanthranilic acid in dichloromethane solutions at various concentrations. In: Conference abstracts International student Conference «Science and Progress», St.Petersburg, 2014.
3. *Nosova D. A., Krauklis I. V.* Quantum-chemical calculations of the mefenamic acid. В кн.: Тезисы 5-ой Международной конференции «Фотохимия полупроводников (Semiconductor Photochemistry), SP5», СПб, 2015.
4. *Nosova D. A.* Spectral-luminescent manifestation of aggregation in solutions of N-phenylanthranilic, mefenamic and niflumic acids. In: Book of abstracts The 4th International Symposium «MOLECULAR PHOTONICS» dedicated to academician A.N. Terenin, St.Petersburg, 2016.
5. *Selivanov N. I., Rozhkova Iu. A., Nosova D. A., Emeline A.V.* Luminescent properties of riboflavin natrium phosphate and erythrosine B in polyvinyl alcohol films — optical sensor materials. In: Book of Abstracts 21-th International Conference on photochemical conversion and storage of solar energy, St.Petersburg, 2016.
6. *Носова Д. А.* Спектрально-люминесцентные проявления агрегации N-фенилантраниловой, мифенамовой и нифлумовой кислот. В кн.: Сборник тезисов Молодёжного научного форума «Open Science 2016» на базе ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова» НИЦ «Курчатовский институт», Гатчина, 2016.