

СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 543.42

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ НЕМАТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА 5ЦБ В НАНОПОРИСТЫХ СТЕКЛАХ

© 2006 г. О. В. Ярошук*, Ю. П. Пирятинский*, Л. А. Долгов*, Т. В. Бедная*, Д. Энке**

* Институт физики НАН Украины, 03028 Киев, Украина

** Институт технической и макромолекулярной химии, Университет им. М. Лютера, 06108 Галле, Германия

Поступила в редакцию 22.02.2005 г.

Изучены спектры флуоресценции нематического жидкого кристалла *n*-пентил-*n*'-цианобифенила (5ЦБ) в пористых стеклах с диаметром пор от 1 до 44 нм. Уменьшение диаметра пор приводит к подавлению некоторых длинноволновых компонент спектра, соответствующих преддимерным и димерным парам *H*-типа (эффект молекулярного сита). Спектр 5ЦБ в малых порах (диаметром меньше 4 нм) можно объяснить наложением мономерного свечения и свечения димерных пар молекул 5ЦБ *J*-типа, а также ассоциатов молекул 5ЦБ и поверхностных групп стенок пор. Облучение образцов приводит к усилению молекулярного взаимодействия в ассоциатах, возможно, за счет образования прочных химических связей.

PACS: 33.50, 42.70

ВВЕДЕНИЕ

Жидкие кристаллы (ЖК) известны наличием промежуточных фаз (мезофаз) между кристаллической и жидкой фазами. В таких мезофазах сочетаются свойства жидких и кристаллических фаз, в частности, текучесть и анизотропия. Мезоморфное состояние свойственно макрообъемам и микрообъемам ЖК вплоть до размеров порядка сотых долей микрона. При понижении размера фазы ЖК до нескольких нанометров переход нематическая мезофаза–изотропная жидкость размывается, а некоторые смектические мезофазы полностью подавляются [1, 2]. Это указывает на наличие размерного предела, ниже которого реализация мезофаз ЖК является термодинамически невыгодной. Одной из причин существования такого предела являются пространственные ограничения, а именно сильная диспергированность ЖК, не допускающая коллективных эффектов самоупорядочения. Легко оценить, что термодинамический размерный предел достигается при соизмерении поверхностной и объемной долей молекул ЖК в нанобъеме. В связи с этим существенное межфазное взаимодействие (в частности, физическая и химическая адсорбция молекул ЖК на стенки) представляется другим важным фактором подавления мезоморфного состояния ЖК в нанопорах. Изучение конкуренции внутрифазных и межфазных взаимодействий и их влияния на характеристики объемов ЖК представляется весьма интересной научной проблемой. Ее изучение может привести к обнаружению новых переходных эффектов, квантово-механических явлений и необычных физических свойств малых объемов ЖК.

Целью наших исследований является изучение флуоресценции (ФЛ) молекул ЖК в нанопористых матрицах. Исследуется зависимость спектров ФЛ от размера пор, а также проводится сравнение характеристик ФЛ в микро- и нанобъемах. Ранее мы исследовали нематическое азоксисоединение с ярко выраженными фотохимическими свойствами [3]. Было показано, что внедрение этого ЖК в нанопоры кардинально изменяет его спектр свечения и фотохимические свойства.

В настоящей работе используется более фотохимически устойчивый нематик *n*-пентил-*n*'-цианобифенил (5ЦБ), обладающий высоким квантовым выходом ФЛ. Свойства ФЛ макрообъема 5ЦБ в ЖК-, кристаллическом и изотропном состояниях активно изучались несколькими исследовательскими группами [4–8], а также нами на протяжении последних лет [9, 10]. Такие исследования показали, что сложная структура спектра ФЛ 5ЦБ может быть объяснена комбинацией мономерного, димерного и эксимерного свечений, причем последнее определяется несколькими типами преддимерных состояний с разной стереометрией и взаимодействием молекул. Согласно результатам настоящей работы, в нанопорах подавляются некоторые длинноволновые долгоживущие спектральные компоненты, что свидетельствует о затруднении образования некоторых видов молекулярных ассоциатов. Это связано со стерическими затруднениями и влиянием поверхности пор. В работе также изучается влияние ультрафиолетового (УФ) облучения на спектр ФЛ 5ЦБ в нанопорах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследований

В качестве пористых матриц мы использовали пористые стекла с различным размером пор, приготовленные в Институте технической химии Университета им. М. Лютера (Галле, Германия). Пористое стекло получали из исходных натрий-боросиликатных стекол по методике [11]. Сквозные поры губчатого типа образовывались при выщелачивании и удалении натрийборосиликатной фазы. В результате оставался каркас, состоящий в основном из SiO_2 . С помощью изменения условий выщелачивания можно было задавать пористость и средний диаметр пор. Из обработанного образца стекла нарезались пластины толщиной 0.5 мм, которые впоследствии подвергались шлифованию.

Характеризация пористых стекол осуществлялась по методу азотного поглощения [11]. Эти исследования, в частности, показали, что распределение диаметров нанопор является весьма узким, что свидетельствует о достаточно высокой степени монодисперсности. Средний диаметр пор d в наших образцах составлял 1, 4, 14 и 44 нм. Пористость стекол варьировала в пределах от 21 ($d = 1$ нм) до 39% ($d = 14$ нм). Перед заполнением жидким кристаллом пористые пластины на несколько часов погружались в толуол, а затем отжигались при 450°C на протяжении 2 ч.

В качестве ЖК мы использовали 5ЦБ, производимый фирмой “Мерк”. Это вещество имеет нематическую фазу в области температур 18– 35°C . При температуре ниже 18°C 5ЦБ кристаллизуется, а при температуре больше 35°C переходит в изотропное состояние. Заполнение пористых матриц жидким кристаллом производилось путем погружения пористых пластин в расплав ЖК ($T = 80^\circ\text{C}$) и выдерживания в нем на протяжении 3 ч. После извлечения поверхность пористых пластин тщательно вытиралась для устранения остатков ЖК.

Экспериментальные методы

Главным методом исследований являлась флуоресцентная спектроскопия, детально описанная в предыдущей работе [9]. Стационарные и разрешенные во времени спектры ФЛ регистрировались с помощью монохроматора МДР-12 (ЛОМО, Россия) с фотоэлектрической приставкой и записью на компьютер. Спектральная ширина щели при измерении спектров ФЛ составляла 0.2–0.4 нм. Возбуждение ФЛ велось импульсным азотным лазером на длине волны $\lambda_b = 337.1$ нм. Длительность лазерного импульса составляла 9 нс, частота повторения импульсов – 100 Гц, мощность излучения в импульсе – 5 кВт. Для регистрации разрешенных во времени спектров ФЛ и

кинетики ФЛ для различных длин волн использовалась стробоскопическая система с временным окном, равным 0.1 нс. Она позволяла записывать спектры ФЛ с различной временной задержкой t_d относительно лазерного импульса. Временное разрешение установки не превышало 0.7 нс. При записи спектров ФЛ оно определялось крутизной переднего фронта лазерного импульса, а при записи кинетики ФЛ – шириной строба осциллографа, равной 0.1 нс.

Исследования спектров ФЛ проведены при температурах 298 и 77 К. Во избежание фотохимического воздействия лазерного импульса на ЖК при измерении ФЛ лазерный пучок в области образца расфокусировался до диаметра 8 мм. По той же причине образцы не подвергались долгой экспозиции УФ светом. Особенности ФЛ облученных образцов изучались отдельно. Источником УФ облучения служила ртутная лампа высокого давления ДРШ-500. Использовался как полный спектр излучения (белый свет), так и его компонента $\lambda = 365$ нм, выделяемая интерференционным фильтром. Интенсивность излучения в этих случаях составляла соответственно 100 и 6 мВт/см². Время облучения всегда равнялось 30 мин. Временной интервал между УФ облучением и спектральными измерениями составлял 5–15 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Как отмечалось ранее в работе [3], используемые нами пористые стекла флуоресцируют при УФ облучении, причем спектр их ФЛ кардинально зависит от размера пор. Однако квантовый выход ФЛ пористых стекол более чем на порядок ниже, чем квантовый выход свечения 5ЦБ. Поэтому в дальнейшем факт свечения пористых стекол игнорируется.

На рис. 1 приведены стационарные спектры ФЛ 5ЦБ в нанопорах с размерами 1, 4, 14 и 44 нм. Для сравнения приведен также спектр ФЛ слоя 5ЦБ толщиной $d = 5$ мкм, помещенного между кварцевыми пластинами. Видно, что по мере уменьшения диаметра пор максимум спектра ФЛ смещается в коротковолновую сторону: от 400 нм при $d = 44$ нм до 390 нм при $d = 1$ нм. Одновременно уменьшается интенсивность ФЛ, что, очевидно, связано с уменьшением пористости стекла.

Измерения времени жизни проводились на длинах волн 380 и 420 нм, достаточно отдаленных от линии возбуждения 337.1 нм во избежание шумов. Длина волны тестирования $\lambda_{\text{фл}} = 380$ нм соответствует перекрытию полос ФЛ мономеров и ассоциатов молекул 5ЦБ димерного типа. В свою очередь $\lambda_{\text{фл}} = 420$ нм соответствует эксимерному свечению [9]. При $\lambda_{\text{фл}} = 380$ нм в толстом слое ЖК ($d = 5$ мкм) и (несколько менее отчетливо) в порах с $d = 44$ нм выделяются две компоненты излучения

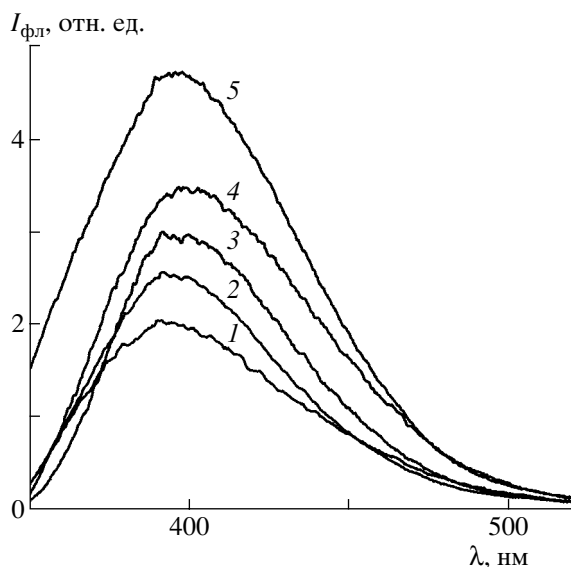


Рис. 1. Стационарные спектры флуоресценции 5ЦБ в пористых стеклах с диаметром пор 1 (1), 4 (2), 14 (3) и 44 нм (4), а также в слое толщиной 5 мкм (5) при 298 К.

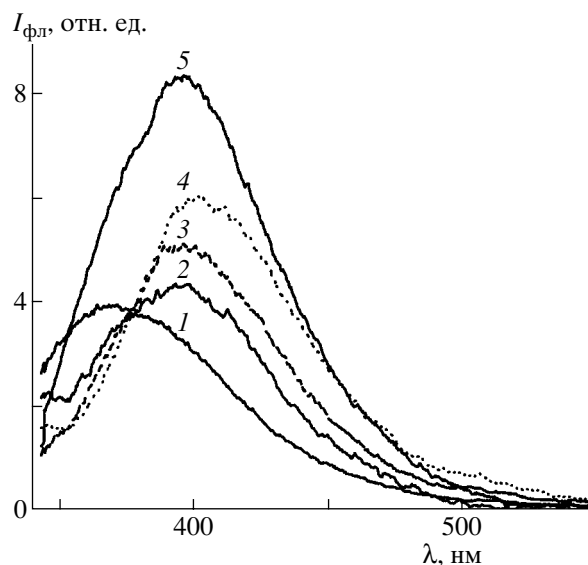


Рис. 2. Разрешенные во времени спектры флуоресценции 5ЦБ в пористых стеклах с диаметром пор 1 (1), 4 (2), 14 (3) и 44 нм (4), а также в слое толщиной 5 мкм (5) при 298 К, измеренные при $t_3 = 0-0.7$ нс после начала возбуждения.

с временами жизни $\tau_1 = 5.9$ и $\tau_2 = 10.3$ нс, а для 5ЦБ в нанопорах с $d \leq 14$ нм преобладает одна компонента. Ее характерное время зависит от размера пор и составляет 6.1, 4.2 и 3.0 нс соответственно для пор с диаметрами 14, 4 и 1 нм. Аналогично при $\lambda_{\text{фл}} = 420$ нм в слое ЖК в порах с $d = 44$ нм выделяются две компоненты излучения с $\tau_1 = 8.8$ и $\tau_2 = 22$ нс, а для 5ЦБ в нанопорах меньшего диаметра – одна компонента. Для пор с диаметром 14, 4 и 1 нм характерное время соответственно составляет 8.5, 4.4 и 4.1 нс. Из этих данных следует два вывода. Во-первых, в сравнении с микроразмерным слоем в нанопорах с $d \leq 14$ нм практически отсутствует компонента с $\tau_2 = 22$ нс, которая ранее объяснялась эксимерным излучением [9, 10]. Во-вторых, время ФЛ в нанопорах уменьшается с уменьшением размера пор.

Наибольшее различие наблюдается в спектрах ФЛ, измеренных в начальный момент времени ($t_3 = 0-0.7$ нс) после импульсного лазерного возбуждения. На рис. 2 представлены разрешенные во времени спектры ФЛ 5ЦБ в нанопорах с размерами 1, 4, 14 и 44 нм, а также спектр слоя 5ЦБ толщиной 5 мкм. Видна тенденция гипсохромного сдвига спектра ФЛ при уменьшении размера пор. Анализ спектров ФЛ, измеренных с малой и большой временными задержками t_3 (рис. 2 и рис. 1 соответственно), показывает, что в спектре слоя 5ЦБ выделяются полосы 380 и 395 нм, а в нанопорах с $d > 1$ нм – полосы 370 и 395 нм. С уменьшением размера пор интенсивность полосы 395 нм падает, а полосы 370 нм возрастает.

Низкотемпературные спектры ФЛ 5ЦБ ($T = 77$ К) в порах различного диаметра представлены на рис. 3. При $d > 1$ нм проявляется структура спектра: в нем можно выделить полосы 372 и 390 нм. Для состояния 5ЦБ в порах с $d = 1$ нм, как и при 298 К, характерна бесструктурная полоса 386 нм с плечом около 355 нм.

На рис. 4 приведены стационарные спектры ФЛ 5ЦБ в микрообъеме и в нанопористых стеклах после облучения ртутной лампой (полный спектр излучения). Ультрафиолетовое облучение приводит к батохромному смещению спектров всех образцов и увеличению квантового выхода ФЛ примерно в 3 раза. Из рис. 4 видно, что максимум полосы ФЛ наиболее смещен в длинноволновую область для облученного 5ЦБ в макрообъеме и в больших порах. В этом случае он соответствует длине волны 410 нм, в то время как в наименьших порах ($d = 1$ нм) – 405 нм.

Более отчетливо влияние облучения проявляется в разрешенных во времени спектрах ФЛ. Из представленных на рис. 5 спектров видно, что при времени задержки $t_3 = 0.7$ нс максимумы полос ФЛ находятся при длинах волн больших, чем при $t_3 = 5$ нс. Таким образом, в отличие от спектров ФЛ необлученных образцов длинноволновые компоненты спектра характеризуются временем жизни меньшим, чем коротковолновые.

Исследование кинетики ФЛ облученных образцов показало, что затухание ФЛ хорошо описывается двумя временами. При этом меньшее время τ_1 преобладает в длинноволновой области

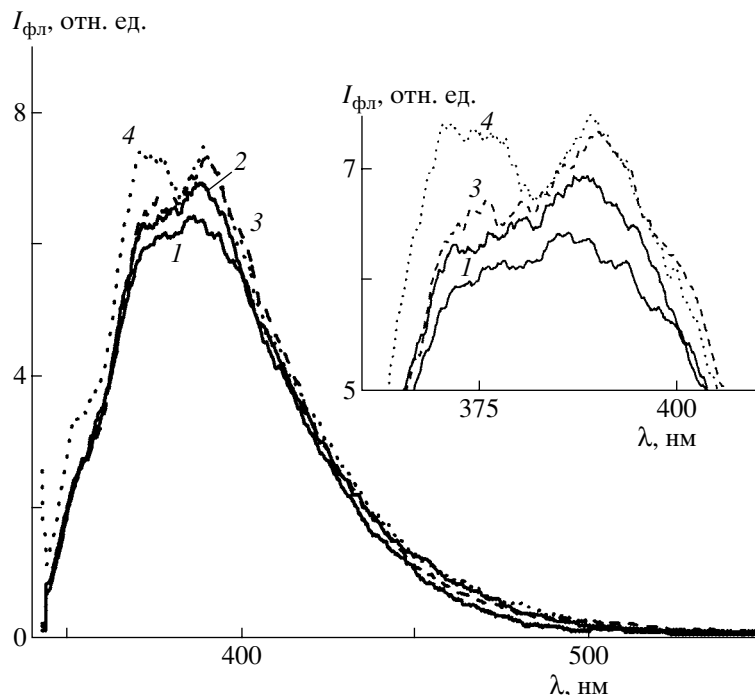


Рис. 3. Разрешенные во времени спектры флуоресценции 5ЦБ в пористых стеклах с диаметром пор 1 (1), 4 (2), 14 (3) и 44 нм (4) при 77 К, измеренные при $t_3 = 0-0.7$ нс после начала возбуждения. На вставке выделены полосы 372 и 390 нм.

спектра ($\lambda_{\text{фл}} > 410$ нм), а большее время τ_2 – в коротковолновой области. По мере уменьшения диаметра пор времена жизни τ_1 и τ_2 уменьшаются и выравниваются. Так, для облученного слоя толщиной 5 мкм и пористых образцов с диаметрами пор 44, 14, 4 и 1 нм время жизни τ_1 равно 6, 5.9, 4.2

и 4.2 нс, а τ_2 – 13.4, 6.4, 4.2 и 4.2 нс соответственно. Следовательно, при диаметре пор, меньшем 4 нм, кинетика релаксации ФЛ облученных образцов определяется в основном одним временем жизни.

Из рис. 5 также видно, что по мере уменьшения диаметра нанопор максимумы полос ФЛ для

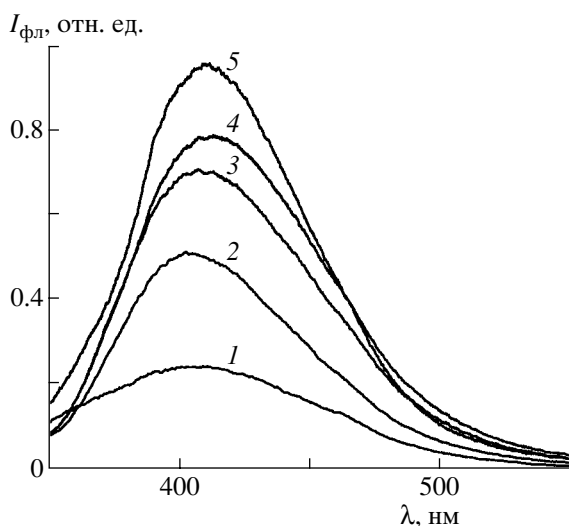


Рис. 4. Стационарные спектры ФЛ облученного 5ЦБ в пористых стеклах с диаметром пор 1 (1), 4 (2), 14 (3) и 44 нм (4), а также в слое толщиной 5 мкм (5) при 297 К. Облучение произведено белым светом ртутной лампы (100 мВт/см², 30 мин).

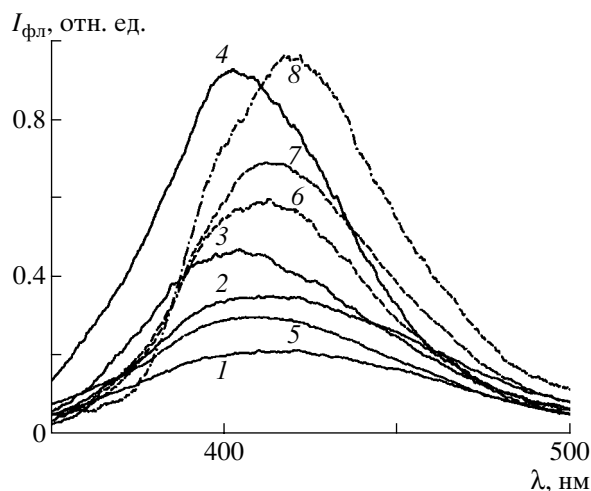


Рис. 5. Разрешенные во времени спектры ФЛ облученного 5ЦБ в пористом стекле с диаметром пор 1 (1, 5), 4 (2, 6) и 14 нм (3, 7), а также в слое толщиной 5 мкм (4, 8) при 297 К, измеренные с временной задержкой $t_3 = 0.7$ (5–8), 5 нс (1–4). Облучение произведено белым светом ртутной лампы (100 мВт/см², 30 мин).

обоих времен задержки сближаются. Так, для образцов с диаметрами пор 14, 4 и 1 нм положение максимума ФЛ для $t_3 = 0.7$ нс находится при 414, 412 и 409 нм, а для $t_3 = 5$ нс – при 404, 410 и 412 нм. Этот результат в совокупности со сближением характерных времен релаксации свидетельствует о том, что ФЛ в облученных образцах с $d \leq 4$ нм в основном описывается одним типом излучателей.

В заключение отметим, что все закономерно-сти ФЛ, описанные для случая облучения белым светом ртутной лампы, справедливы также для случая монохроматического ($\lambda = 365$ нм) облучения. Это свидетельствует об определяющей роли одних и тех же типов фотохимических превращений в обоих случаях облучения. Наиболее вероятные из них обсуждаются в следующей части работы.

ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде чем перейти к интерпретации спектров 5ЦБ в нанопорах, кратко подытожим особенности ФЛ 5ЦБ в макрообъеме, изученные ранее в ряде работ [4–10]. В сильно разбавленных молекулярных растворах 5ЦБ регистрируется полоса $\lambda_{\text{фл}} = 330\text{--}340$ нм, связанная с мономерным излучением молекул. В концентрированных растворах полоса $\lambda_{\text{фл}} = 330\text{--}340$ нм проявляется только как плечо. Вместе с тем появляется широкая полоса с максимумом при $\lambda_{\text{фл}} = 380\text{--}400$ нм, которая соответствует свечению молекулярных ассоциатов, в первую очередь эксимеров [6].

Спектр ФЛ слоя 5ЦБ подобен спектру концентрированного раствора. Его можно условно разбить на коротковолновую ($\lambda_{\text{фл}} = 320\text{--}380$ нм) и длинноволновую ($\lambda_{\text{фл}} = 380\text{--}500$ нм) области. В спектральной области 320–380 нм можно выделить полосу, поляризованную вдоль длинной оси молекулы и связанную с мономерным излучением из 1L_a -состояния [12]. В спектрах поглощения и возбуждения ФЛ ей соответствует полоса 280 нм. Длинноволновая область спектра ФЛ ($\lambda = 380\text{--}500$ нм) имеет сложную структуру. Как нами показано в работе [9], в ней выделяются полосы 380, 395 и 405 нм, соответствующие различным ассоциатам молекул 5ЦБ.

Флуоресценция с большим временем жизни ($\tau = 22$ нс) в полосе 405 нм характерна для классических эксимеров. Соответствующие преддимерные пары обычно образуются из некомпланарных молекул 5ЦБ по типу сэндвичевой упаковки. Из-за стерических ограничений молекулы в таких парах находятся на существенном расстоянии друг от друга. В возбужденном состоянии такие молекулы уплощаются [7], что приводит к усилению взаимодействия в парах и формированию эксимеров. При низких температурах ($T < 77$ К) по-

лоса 405 нм не наблюдается, что также говорит об эксимерной природе свечения [9].

Полосы ФЛ 380 и 395 нм наблюдаются как при комнатной, так и при низких температурах. Последний факт говорит о том, что это свечение не имеет активационного характера и не связано с эксимерами. Предполагается, что эти полосы соответствуют молекулярным парам со связью гораздо более сильной, чем в преддимерных парах, порождающих эксимеры при фотовозбуждении. По-видимому, такие пары являются физическими димерами, хорошо описанными в литературе, посвященной ЖК 5ЦБ [13]. В спектрах возбуждения полосам ФЛ 380 и 395 нм соответствуют полосы 270 и 294 нм, смещенные в длинноволновую и коротковолновую стороны по отношению к мономерной полосе поглощения 280 нм. Это дает основание предполагать, что в макрообъеме 5ЦБ образуются димеры как по *H*-, так и по *J*-типам агрегации (соответственно с сэндвичевой и линейчатой упаковками). Речь, конечно, идет о преимущественном типе упаковки, поскольку существует множество промежуточных типов, характеризующихся различной степенью перекрытия электронных систем. В таком предположении полоса ФЛ 395 нм соответствует димерам *J*-типа. Полоса 380 нм может соответствовать *H*-димерам, если излучение происходит из частично срелаксировавшего состояния. Известно, что прямое свечение *H*-агрегатов наблюдать трудно из-за большой энергии их возбужденного уровня и, следовательно, большой вероятности перехода на более низкие уровни с последующим излучением. Димеры *H*-типа могут образовывать только достаточно компланарные конформеры, способные близко приближаться друг к другу. Таким образом, наличие нескольких полос ФЛ в длинноволновой области спектра легко объяснить существованием различных молекулярных ассоциатов (преддимерных и димерных пар) *H*- и *J*-типов, образованных молекулами с различной стереометрией и степенью связи.

В работе [9] также исследовался спектр ФЛ молекулярного слоя 5ЦБ, нанесенного на кварцевую подложку. В этом спектре проявляются полоса 370 нм и плечо при 340 нм. Плечо 340 нм обусловлено мономерным свечением, а полоса 370 нм – свечением как мономеров, так и поверхностных молекулярных ассоциатов с достаточно сильной связью – комплексов молекул 5ЦБ с поверхностными группами кварцевой подложки и, возможно, димеров 5ЦБ определенного типа, нехарактерного для макрообъема.

Как отмечалось в предыдущей части, в спектрах ФЛ 5ЦБ в порах с $d \leq 14$ нм практически отсутствует полоса излучения 405 нм со временем жизни 22 нс, ответственная за эксимерное свечение макрообъема 5ЦБ. Следовательно, в таких

нанопорах затруднено образование преддимерных пар *H*-типа, дающих эксимерное свечение. Тот факт, что в нанопорах четко не выделяется полоса 380 нм, свидетельствует также о затруднении образования димерных пар *H*-типа. В то же время полоса 395 нм сохраняется вплоть до размера пор $d = 1$ нм, что свидетельствует об отсутствии заметных ограничений на образование димеров *J*-типа. Согласно рис. 2, при переходе от $d = 4$ к $d = 1$ нм происходят еще более радикальные изменения спектра ФЛ – в нем резко возрастает короткоживущая компонента с максимумом при 370 нм, зарегистрированная ранее для молекулярного слоя 5ЦБ. Такое поведение наблюдается и для времен жизни ФЛ (при $\lambda_{\text{фл}} = 380$ нм τ равно 1.5 и 3 нс соответственно в молекулярном слое и в порах с $d = 1$ нм). Следовательно, как и в молекулярном слое, полоса 370 нм может быть связана с сильным влиянием поверхности, способствующим увеличению доли мономеров и образованию поверхностных ассоциатов.

Таким образом, проникновение димерных и преддимерных пар *H*-типа в нанопоры (или их образование в этих порах) существенно ограничено. Из изложенного выше следует, что такие состояния существенным образом подавляются из-за взаимодействия молекул 5ЦБ с подложкой. Это хорошо согласуется с результатами других исследований, подтверждающими диссоциацию димеров 5ЦБ на границе раздела ЖК–подложка [14, 15]. В дополнение следует учитывать стерический фактор. Пространственные ограничения в нанопорах также препятствуют молекулярной агрегации, прежде всего агрегации *H*-типа [16]. Действительно, поперечный размер молекулы 5ЦБ (0.3 нм) сравним с диаметром пор. В такие поры входят одиночные молекулы, однако затрудняется вхождение ассоциатов *H*-типа. Вместе с тем стерический фактор допускает агрегацию *J*-типа, характеризующуюся линейным размещением молекул вдоль поры. Фактически нанопористое стекло работает как молекулярное сито, отсеивая ассоциаты с *H*-упаковкой.

Батохромное смещение спектра ФЛ облученных образцов пористое стекло–5ЦБ, как и в случае макрообъема [10], свидетельствует о возрастающем вкладе свечения молекулярных ассоциатов. Уменьшение времени жизни ФЛ в длинноволновой области спектра можно объяснить усилением взаимодействия в молекулярных парах, в том числе и за счет образования химических связей. Учитывая, что в необлученных образцах наиболее вероятным является образование ассоциатов 5ЦБ *J*-типа, а также ассоциатов молекул 5ЦБ с поверхностными молекулярными группами стенок пор, вполне вероятными представляются линейная фотополимеризация молекул 5ЦБ и образование устойчивых комплексов молекул 5ЦБ с поверхностью пор. Исходя из тен-

денции сближения быстрых и медленных спектральных компонент при уменьшении диаметра пор (рис. 5), можно предположить, что в порах малого диаметра доминирует один из предложенных механизмов или их комбинированный вариант. Ответ на этот вопрос мы надеемся получить при завершении исследований по методу ИК спектроскопии.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в спектрах ФЛ ЖК 5ЦБ в нанопористых стеклах подавляются некоторые компоненты, характерные для макрообъема. В частности, в нанопорах не наблюдаются полоса эксимерного свечения 410 нм, а также полоса 380 нм, соотношенная димерам. Кроме того, при $d \leq 1$ нм резко возрастает коротковолновая компонента спектра ($\lambda_{\text{фл}} = 370$ нм), что свидетельствует о возрастающей роли мономерной ФЛ и формировании поверхностных ассоциатов. Такие трансформации спектра ФЛ указывают на существенные затруднения в формировании димерных и преддимерных состояний *H*-типа, что обусловлено взаимодействием молекул 5ЦБ с подложкой и пространственными ограничениями. Назвать какой-либо из этих факторов определяющим – трудно, основываясь только на данных ФЛ. Наблюдая отсеивание молекулярных ассоциатов *H*-типа пора́ми малого диаметра, мы не обнаружили существенных затруднений в образовании ассоциатов молекул 5ЦБ *J*-типа. Кроме того, представляется вероятным образование поверхностных ассоциатов, прежде всего комплексов молекул 5ЦБ с поверхностными фрагментами стенок пор (например, по типу водородных связей [17]). Спектры ФЛ облученных образцов показывают, что межмолекулярная связь в таких ассоциатах может усиливаться при облучении, в том числе за счет образования сильной химической связи.

Исследования проведены в рамках целевых проектов ВЦ89 и ВЦ 89-297-13 НАН Украины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iannacchione G.S., Qian S.H., Crawford G.P., Keast S.S., Neubert M.E., Doane J.W., Finotello D. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1995. V. 262. P. 13.
2. Iannacchione G.S., Crawford G.P., Zimmer S., Doane J.W., Finotello D. // *Phys. Rev. Lett.* 1993. V. 71. № 16. P. 2595.
3. Пирятинский Ю.П., Ярощук О.В., Долгов Л.О., Бидна Т.В., Энке Д. // *Опт. и спектр.* 2004. Т. 97. № 4. С. 566.
4. Данилов В.В., Мазуренко Ю.Т., Савельев Д.А. // *Опт. и спектр.* 1984. Т. 57. В. 4. С. 748.
5. Данилов В.В., Загайнова Л.П., Климушева Г.В., Савельев Д.А., Хребтов А.И., Яценко Л.П. // *Хим. физ.* 1989. Т. 8. № 2. С. 214.

6. Ikeda T., Kurihara S., Tazuke S. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 17. С. 6550.
7. Kukielski J.I. // J. Mol. Struct. 1999. V. 478. P. 1.
8. Kato S., Lee B., Pac C. // Liq. Cryst. 1997. V. 22. № 5. P. 595.
9. Пирятинский Ю.П., Ярощук О.В. // Опт. и спектр. 2000. Т. 89. № 6. С. 937.
10. Пирятинский Ю.П., Ярощук О.В. // Опт. и спектр. 2002. Т. 92. № 4. С. 569.
11. Жданов С.П. // Физика и химия кремнезёмов / Под ред. Шульца М.М., Гребенщикова Р.Г. М.: Наука, 1987. С. 175.
12. David C., Baeyens-Volant D. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980. V. 59. P. 18.
13. Lydon J.E., Coacley C.J. // J. Phys. 1975. V. 36. P. 45.
14. Oh-e M., Hong S.-C., Shen Y.R. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 7455.
15. Sakai T., Shiota K., Yamada T., Hoshi H., Ishikawa K., Takezoe H., Fukuda A. // Jpn. J. Appl. Phys. 1996. V. 35. P. 3971.
16. Kasha M., Rawls H.R., Boyoumi M.A. // Pure Appl. Chem. 1965. V. 11. P. 371.
17. Gnatyk I., Puchkovska G., Yaroshchuk O., Otto K., Pelzl G., Morawska-Kowal T. // J. Mol. Struct. 2000. V. 555. P. 235.