

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПЕНТИЛ-ЦИАНОБИФЕНИЛА В ЖИДКО- И ТВЕРДОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИЯХ

© 2000 г. Ю. П. Пирятинский, О. В. Ярошук

Институт физики НАН Украины, 03038 Киев, Украина

Поступила в редакцию 12.04.2000 г.

Изучены стационарные и разрешенные во времени спектры фотолюминесценции *n*-пентил-*n'*-цианобифенила (5ЦБ) в мезофазе и твердокристаллическом состоянии. Молекулярные спектры фотолюминесценции 5ЦБ определяются конфигурацией молекулы и внутримолекулярным переносом заряда в возбужденном состоянии. Показано, что в мезофазе и твердокристаллическом состоянии 5ЦБ наряду с мономерным излучением существуют, как минимум, два типа эксимерного излучения из различных преддимерных состояний.

Фотолюминесценция (ФЛ) *n*-пентил-*n'*-цианобифенила (5ЦБ) в жидкокристаллическом (ЖК) и твердокристаллическом (ТК) состояниях исследовалась в [1–6]. Для объяснения спектров ФЛ предполагалось, что в 5ЦБ наряду с мономерным имеется эксимерное излучение. При этом описывалось эксимерное излучение одного типа на длине волн 410 нм, характерное для концентрированных растворов 5ЦБ. В работе [6] наблюдалась зависимость соотношения мономерной и эксимерной компонент от толщины излучающего слоя. Вместе с тем в литературе достаточно скучно представлены данные о связи мономерного и эксимерного спектров излучения 5ЦБ с фотоконформационными переходами молекулы и внутримолекулярным переносом заряда в ней.

В настоящей работе путем измерения спектров возбуждения ФЛ и разрешенных во времени спектров ФЛ получен обширный экспериментальный материал, находящий объяснение в рамках представлений о конформационном изменении молекул 5ЦБ при фотовозбуждении. Исследовано влияние внутримолекулярного переноса заряда на разрешенные во времени спектры и кинетику ФЛ 5ЦБ в мезофазе и твердокристаллическом состоянии. Установлено, что как в ТК, так и в ЖК фазе наряду с мономерным излучением существуют, как минимум, два типа эксимерного излучения, которые различаются спектрально и по временам жизни.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нами исследовался *n*-пентил-*n'*-цианобифенил, произведенный фирмой Мерк (Германия). Это вещество имеет нематическую мезофазу в температурном диапазоне 18–35°C. При температуре ниже 18°C 5ЦБ кристаллизуется, а при $T > 35^\circ\text{C}$ переходит в изотропное состояние [2].

Спектры возбуждения ФЛ измерялись с помощью спектрофотометра VHF-4 фирмы Хитачи. Стационарные и разрешенные во времени спектры ФЛ регистрировались с помощью монохроматора SPM-2 с фотоэлектрической приставкой. Спектральная ширина щели при измерении спектров ФЛ составляла 0.2–0.4 нм. Возбуждение ФЛ велось азотным лазером с длиной волны возбуждения 337.1 нм, длительностью возбуждающего импульса 10 нс, частотой повторения импульсов 100 Гц и мощностью излучения в импульсе 5 кВт.

Для регистрации разрешенных во времени спектров ФЛ использовалась стробоскопическая система с временным окном, равным 0.1 нм. Она позволяла записывать кинетику и спектры ФЛ с различной временной задержкой t_3 относительно максимума лазерного импульса. Для повышения временного разрешения спектров ФЛ в начальный момент после возбуждения их регистрация велась на переднем фронте лазерного импульса (отрицательные значения t_3). Вследствие высокой крутизны переднего фронта лазерного импульса продолжительность возбуждения исследуемого образца при $t_3 = -4$ нс равнялась 0.7 нс. Для анализа кривых затухания по одному и тому же оптическому пути записывались форма лазерного импульса $G(t)$ и кривые затухания ФЛ для различных длин волн. Это позволяло определять время жизни ФЛ τ с точностью не хуже 0.1 нс. Обработка экспериментальных кривых затухания ФЛ велась с использованием метода каталога кривых и анализа параметров [6, 7]. В этом методе вычисляется свертка функции отклика $G(t)$ с произвольной функцией затухания $F(t)$ для разных значений параметров и подбирается расчетная кривая, наилучшим образом совпадающая с экспериментальной кривой затухания ФЛ. В нашем случае экспериментальная кривая затухания аппроксимировалась сверткой возбуждающего импульса с суммой экспонент

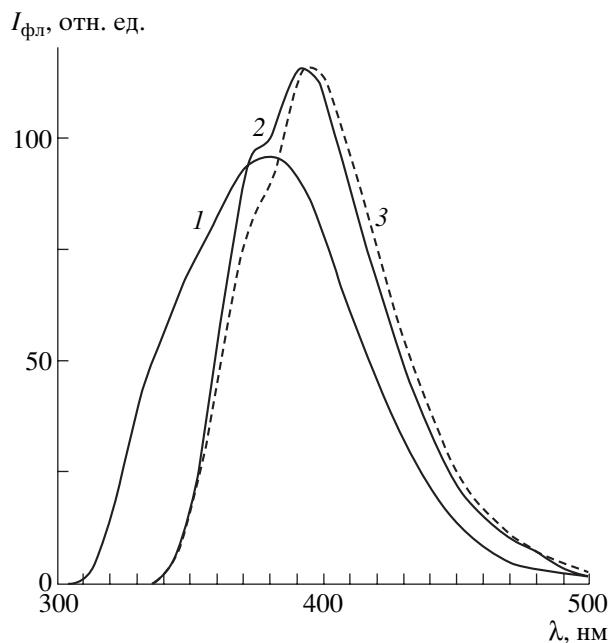


Рис. 1. Стационарные спектры ФЛ тонкого слоя 5ЦБ (1) и толстого слоя 5ЦБ (2, 3) для различных длин волн возбуждения при $T = 301$ К. $\lambda_{\text{в}}$, нм: 1, 2 – 280, 3 – 330.

$[A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)]$, где $\tau_2 > \tau_1$, или одной экспонентой $A_1 \exp(-t/\tau_1)$. При этом τ_1 определялось из полуширины возбуждающего импульса и кривой затухания, а τ_2 – по хвосту этой кривой. При регистрации кинетики ФЛ от эталонных веществ с τ меньше 0.1 нс лазерный импульс и импульс ФЛ совпадали. При $\tau > 0.1$ нс импульс ФЛ заметно смешался относительно лазерного импульса, что позволяло измерять времена затухания ФЛ от 0.1 нс и больше.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры возбуждения фотолюминесценции

Спектр возбуждения ФЛ (ВФЛ) представляет собой зависимость интенсивности ФЛ на определенной длине волны от длины волны возбуждающего света при постоянном потоке фотонов, падающих на образец. Для образца, слабо поглощающего свет, спектр ВФЛ имеет такую же форму, что и спектр поглощения. Действительно, спектр ВФЛ определяется долей поглощенного света на различных длинах волн, которая без учета поправки на отражение света равна

$$I_{\text{фл}}/I_0 = \phi(1 - T). \quad (1)$$

Здесь $I_{\text{фл}}$ – интенсивность ФЛ, I_0 – интенсивность падающего на образец света, ϕ – квантовый выход ФЛ, T – пропускание образца. При $kd \ll 1$, где k – коэффициент поглощения, d – толщина образ-

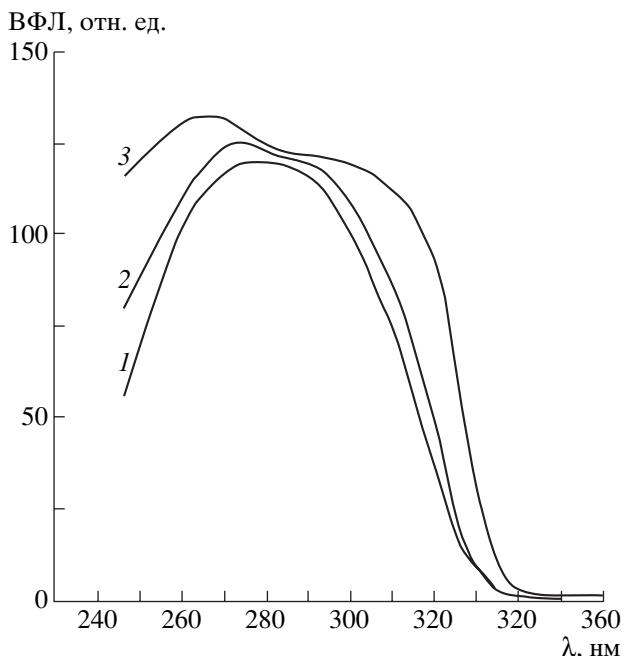


Рис. 2. Спектры возбуждения ФЛ тонкого слоя (1, 2) и толстого слоя 5ЦБ для различных длин волн ФЛ при $T = 301$ К $\lambda_{\text{фл}}$, нм: 1 – 340, 2 – $t_3 = -4$ нс, 3 – $t_3 = 15$ нс, 4 – разностный спектр между кривыми 1 и 2, 5 – разностный спектр между кривыми 2 и 3.

ца, $I_{\text{фл}}/I_0 = \phi k d$. Считается, что значение ϕ органических материалов не зависит от длины волны возбуждающего света. При оптической плотности менее 0.1 величина $(1 - T)$ пропорциональна оптической плотности, и неточность лежит в пределах $\pm 5\%$.

Нами исследованы спектры ВФЛ и стационарные спектры ФЛ слоев 5ЦБ двух типов:

- 1) тонкого слоя толщиной порядка 100 нм, нанесенного на кварцевую подложку предварительно обработанную гомеотропным ориентантом;
- 2) толстого слоя толщиной порядка нескольких микрон, нанесенного на кварцевую подложку.

Предполагается, что в обоих случаях выполняется условие $kd \ll 1$. На рис. 1 приведены спектры ФЛ тонкого слоя (кривая 1) и толстого слоя (кривые 2, 3), измеренные при 301 К. Возбуждение ФЛ тонкого слоя велось на длине волны $\lambda_{\text{в}} = 280$ нм, а толстого слоя – на длинах волн $\lambda_{\text{в}} = 280$ нм (кривая 2) и $\lambda_{\text{в}} = 330$ нм (кривая 3). При уменьшении длины волны возбуждения наблюдается небольшое смещение спектра ФЛ в длинноволновую сторону и уменьшение интенсивности коротковолновой полосы 375 нм. Спектры ФЛ тонкого и толстого слоев различаются между собой: в спектрах первого выделяются полосы с максимумами при 340 и 375 нм, а второго – 375 и 395 нм.

На рис. 2 представлены спектры ВФЛ исследуемых слоев 5ЦБ. Видно, что форма спектров

ВФЛ тонкого слоя (кривые 1 и 2) зависит от длины волны регистрации: с увеличением длины волны наблюдается увеличение интенсивности коротковолнового крыла. При $\lambda_{\text{фл}} = 340$ нм спектр ВФЛ тонкого слоя подобен спектрам поглощения и ВФЛ растворов 5ЦБ и представляет собой бесструктурную полосу с максимумом при 278 нм. Согласно данным работ [3, 5], спектр ФЛ раствора 5ЦБ в зависимости от типа растворителя представляет собой бесструктурную полосу с максимумом при 330–340 нм. Это дает основание считать, что полоса 340 нм, наблюданная нами в спектрах ФЛ тонкого слоя 5ЦБ, связана с излучением отдельных молекул. При регистрации спектра ВФЛ на длине волны $\lambda_{\text{фл}} = 370$ нм (кривая 2) появляется полоса 265 нм.

В спектре ВФЛ толстого слоя 5ЦБ при регистрации на длине волны $\lambda_{\text{фл}} = 380$ нм (кривая 3) можно выделить две полосы с максимумами при 265 и 300 нм. Такой спектр хорошо согласуется со спектром поглощения 5ЦБ [1, 2, 4], который также состоит из двух полос с максимумами при 265 и 300 нм. При регистрации на длине волны $\lambda_{\text{фл}} = 400$ нм наблюдается незначительный рост интенсивности полосы 265 нм по сравнению с измерениями при $\lambda_{\text{фл}} = 380$ нм, а в длинноволновой области (335–380 нм) наблюдается небольшое плечо, интенсивность которого увеличивается с ростом толщины слоя ЖК. При возбуждении слоя в этой спектральной области (линия ртути $\lambda_{\text{в}} = 365$ нм) наблюдалась интенсивная ФЛ с максимумом при 405 нм.

Прежде чем перейти к обсуждению представленных на рис. 1 и 2 спектров ФЛ и ВФЛ, рассмотрим ряд факторов, которые могут оказаться на электронных свойствах молекулы 5ЦБ. К таким факторам можно отнести геометрию молекулы в основном и возбужденном состояниях, внутримолекулярный перенос заряда в возбужденном состоянии, смешивание нейтральных и полярных состояний молекулы при оптическом возбуждении.

Мы исходим из предположения, что молекулы 5ЦБ обладают различной геометрией и, следовательно, адиабатическим потенциалом в различных возбужденных состояниях. Из литературных данных следует, что при конформационном переходе молекул бифенила или их производных меняется степень сопряжения бензольных фрагментов. В растворах при комнатной температуре угол между плоскостями бензольных колец молекул бифенила в основном состоянии составляет 20° – 40° , а в возбужденном – 0° – 20° [8]. Молекулы цианобифенилов в основном состоянии также не планарны: плоскости их бензольных колец развернуты на угол 30° – 36° вокруг межкольцевой связи [9].

На электронные свойства молекулы 5ЦБ в основном и возбужденном состояниях оказывают влияние несимметричность сопряженных фрагментов и внутримолекулярный перенос заряда в возбужденном состоянии. При большом угле закручивания электронные подсистемы цианобензольного и бензольного фрагментов 5ЦБ можно рассматривать как независимые. В основном состоянии электронная плотность в молекуле смешена в сторону цианогруппы, которая является хорошим акцептором (А) электронов. В качестве донора (Д) электронов в молекуле 5ЦБ выступают бензольные фрагменты. Дипольный момент молекулы 5ЦБ в основном состоянии равен 3.9Д [10, 11] и существенно возрастает в возбужденном состоянии [12].

Величина дипольного момента и скорость переноса заряда между Д- и А-частями молекулы 5ЦБ в возбужденном состоянии зависят от ее конформационного строения и полярности окружающей среды. Можно предположить, что в возбужденных синглетных состояниях молекулы 5ЦБ (подобно бифенилу) могут существовать в различных конфигурациях с углом закручивания от 0° до 30° . В полярной среде неплоская конформация возбужденной молекулы 5ЦБ может стабилизироваться за счет ориентационной поляризации. Величина дипольного момента и время жизни возбужденной молекулы в неплоской конформации могут существенно возрасти за счет локализации зарядов на цианогруппе и на несопряженном с ней бензольном фрагменте. Для плоской конформации (из-за высокого сопряжения Д- и А-фрагментов молекулы) локализация зарядов на них затруднена, и заряды с высокой скоростью рекомбинируют. Это в свою очередь приводит к уменьшению времени жизни и величины дипольного момента в возбужденном состоянии.

Возбужденное состояние Ψ молекул с внутримолекулярным переносом заряда можно представить как суперпозицию локально возбужденного состояния $\Phi_f(A\dots D^*)$, с переносом заряда $\Phi_f(A^- \dots D^+)$ и совокупности молекулярных вибрационных состояний χ_v [13–15]:

$$\Psi = P_1 \Phi_f + C_2 \Phi_1 + \sum C_v \chi_v. \quad (2)$$

Подобие спектров ВФЛ и спектров поглощения, значительный стоксов сдвиг спектров ФЛ свидетельствуют о том, что в начальный момент времени после УФ возбуждения в полосе поглощения молекула 5ЦБ с высокой вероятностью находится в локально возбужденном франк-кондоновском состоянии Φ_f и лишь с течением времени возникает люминесцентное состояние Φ_f . Последний член выражения (2) характеризует конкурирующий канал внутримолекулярной релаксации, удельным весом которой является квантовый выход внутриви-

молекулярной ионизации (D^+A^-). Если внутримолекулярный перенос заряда происходит намного быстрее, чем период молекулярных колебаний, то электронное состояние молекулы можно представить волновой функцией вида (2). Если же возбужденная молекула находится в сильно полярной среде и внутримолекулярный перенос заряда не сопровождается колебательной релаксацией, а только ориентационной поляризацией, то может реализоваться полярное состояние Φ_1 . Последний случай эффективен в полярных растворах [16–18]. По-видимому, он предпочтителен и в ЖК фазе 5ЦБ благодаря большому значению диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 18.5$ [3]).

Из представленных на рис. 2 спектров ВФЛ можно определить, через какие начальные франк-кондоносовские состояния Φ_f происходит возбуждение ФЛ молекулы 5ЦБ. Для 5ЦБ в полярном растворителе преобладают оптические переходы $A_1 \rightarrow L_a$, поляризованные вдоль длинной оси молекулы [12]. Наличие двух полос в спектре ВФЛ отражает тот факт, что молекула 5ЦБ в основном состоянии неплоская. Более длинноволновые полосы ($\lambda > 270$ нм) в спектрах ВФЛ можно связать с возбуждением ФЛ молекул 5ЦБ через цианобензольный фрагмент, а коротковолновые ($\lambda < 270$ нм) – через бензольный.

Выше мы отмечали, что при оптическом возбуждении молекула 5ЦБ стремится перейти в плоскую конформацию. Вследствие этого в спектрах ФЛ тонкого слоя 5ЦБ (рис. 1, кривая 1) наряду с излучением закрученных молекул (полоса 340 нм) наблюдается длинноволновое излучение плоских молекул (полоса 375 нм). Можно предположить, что полоса 340 нм соответствует излучению из срелаксированного полярного состояния Φ_1 цианобензольного фрагмента. В спектре ВФЛ (рис. 2, кривая 1) полосе $\lambda_{\text{фл}} = 340$ нм соответствует полоса с максимумом при 278 нм. Рост интенсивности коротковолнового крыла (полоса 265 нм) при регистрации спектров ВФЛ на длине волны $\lambda_{\text{фл}} = 375$ нм (рис. 2, кривая 2) может отражать тот факт, что с увеличением энергии возбуждающего фотона возрастает вероятность перехода молекул 5ЦБ в плоскую конформацию.

Как нам представляется, различия в спектрах ФЛ и ВФЛ толстого и тонкого слоев 5ЦБ (рис. 1, 2) в некоторой степени могут быть связаны как с процессами реабсорбции, так и проявлением объемных свойств в толстом слое ЖК. Вследствие процессов реабсорбции в спектрах ФЛ толстого слоя должна уменьшаться интенсивность наиболее коротковолновой части спектра, что может быть причиной исчезновения полосы 340 нм. С другой стороны, в ЖК, как в сильно полярном растворе, при возбуждении молекул 5ЦБ в области 265 нм (рис. 2, кривая 3) за счет эффектов ориентационной поляризации может стабилизиро-

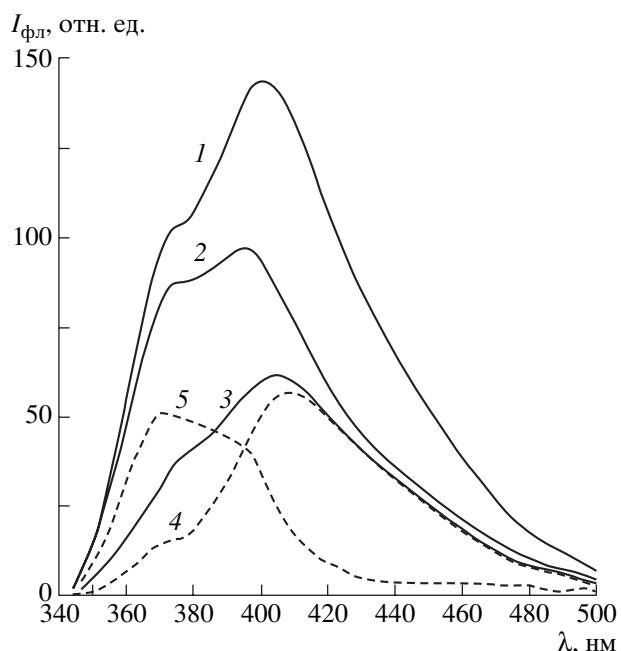


Рис. 4. Кинетика лазерного излучения (1) и фотолюминесценции 5ЦБ в твердокристаллическом (2, 3) и жидкокристаллическом (4, 5) состояниях для различных длин волн излучения. 1 – $\lambda = 337.1$ нм, 2 – $\lambda_{\text{фл}} = 355$ –380 нм, $T = 4.2$ К, 3 – $\lambda_{\text{фл}} = 420$ нм, $T = 4.2$ К; 4 – $\lambda_{\text{фл}} = 380$ нм, $T = 301$ К; 5 – $\lambda_{\text{фл}} = 420$ нм, $T = 301$ К.

роваться высокополярное D^+A^- -состояние. В этом состоянии молекула 5ЦБ не переходит в плоскую конформацию, а остается закрученной, и заряды локализованы на цианогруппе и удаленном от нее бензольном фрагменте. В спектрах ФЛ это должно приводить к значительным стоксовым сдвигам. Действительно, при возбуждении ФЛ высокоэнергетическими фотонами на длине волны 280 нм интенсивность коротковолновой полосы 375 нм в спектре ФЛ (рис. 1, кривая 2) уменьшается, а интенсивность длинноволновой полосы 395 нм увеличивается. Относительное увеличение в спектре ФЛ интенсивности полосы 375 нм (рис. 1, кривая 2) при увеличении длины волны возбуждения можно связать с недостатком энергии фотонов для возбуждения сильно закрученных молекул и возбуждением молекул с конформацией, близкой к плоской.

Разрешенные во времени спектры ФЛ 5ЦБ

На рис. 3 приведены стационарный (кривая 1) и разрешенные во времени (кривые 2, 3) спектры ФЛ 5ЦБ, измеренные в ЖК фазе при 301 К. Толщина слоя ЖК, помещенного в оптическую кварцевую кювету, составляла 100 мкм. При малых временах задержки ($t_3 = -4$ нс, кривая 2) в спектре ФЛ можно выделить две полосы 372 и 395 нм. Измеренный при $t_3 = -4$ нс спектр ФЛ связан с теми

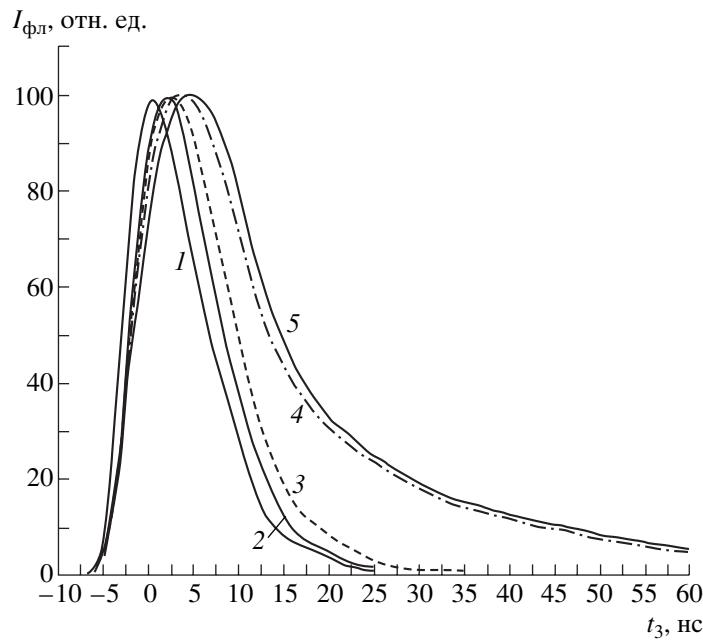


Рис. 5. Стационарный (1) и разрешенные во времени (2–4) спектры фотолюминесценции 5ЦБ в твердокристаллическом состоянии при $T = 4.1$ К. 2 – $t_3 = -4$, 3 – 10, 4 – 20 нс, 5 – разностный спектр между кривыми 2 и 3.

электронными возбуждениями, которые за время 0–0.7 нс после начала возбуждения перешли в нижайшие срелаксированные флуоресцентные состояния и различаются временами жизни. При изменении t_3 от -4 нс до 0 нс форма спектра почти не меняется. Время жизни ФЛ в области 360–380 нм составляет 5.9 нс. Измерение кинетики ФЛ в максимуме полосы 405 нм (рис. 3, кривая 2) показало, что она определяется компонентами излучения с $\tau_1 = 8.8$ нс и $\tau_2 = 22$ нс. Вследствие различия во временах жизни возбужденных состояний при дальнейшем увеличении t_3 до 15 нс (кривая 3) интенсивность коротковолнового крыла уменьшается и в спектре наблюдаются полосы с максимумами при 380 и 405 нм.

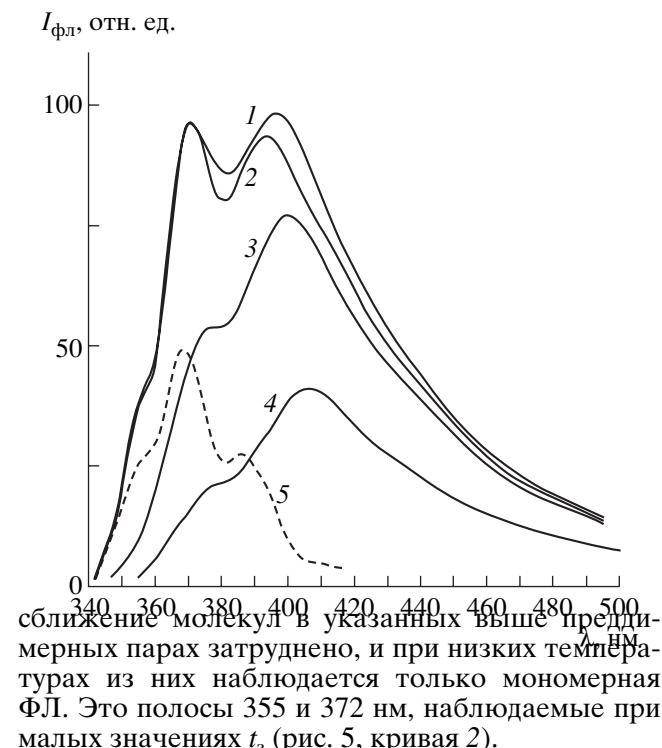
В стационарном спектре (кривая 1) наблюдаются полосы 372 и 400 нм. В отличие от мгновенных спектров стационарный спектр ФЛ определяется набором всех компонент излучения с различными временами жизни. В стационарном спектре ФЛ ЖК фазы 5ЦБ (рис. 3, кривая 1) в спектральной области $\lambda_{\text{фл}} > 380$ нм присутствует компонента излучения с $\tau_2 = 22$ нс. Спектр излучения этой компоненты (рис. 3, кривая 4) можно получить путем вычитания кривой 2 из кривой 1. Как видно, в этом спектре доминирует полоса с максимумом при 405 нм, которую можно, как и в [2–4], отождествить с эксимерным излучением первого типа. Время жизни такого эксимерного состояния составляет 22 нс. Интегральный спектр ФЛ в ТК состоянии практически совпадает с мгновенным спектром, измеренным при малых значениях t_3 . Полоса излучения 405 нм 5ЦБ в

ТК состоянии при $T = 290$ К имеет две компоненты с $\tau_1 = 4.7$ нс и $\tau_2 = 7.5$ нс. Компонента с $\tau = 22$ нс, отнесенная к эксимерному свечению первого типа, при переходе из ЖК в ТК фазу существенно уменьшается и при дальнейшем понижении температуры пропадает. Уменьшение интенсивности эксимерного излучения при понижении температуры обусловлено его активационной природой – наличием потенциального барьера между невозбужденной парой молекул и эксимером [19]. Энергия активации эксимерного излучения первого типа равна 6500 см^{-1} [4]. ФЛ в области 350–380 нм для ЖК и ТК слоев можно связать с мономерным излучением. Поскольку время жизни мономерного излучения значительно меньше эксимерного, то спектр мономерной ФЛ можно получить путем вычитания кривой 3 из кривой 2 (рис. 3, кривая 5). Как и в случае молекулярного излучения, полоса 372 нм в спектрах ФЛ 5ЦБ в ЖК фазе отвечает за излучение плоских молекул.

При 4.2 К стационарный (рис. 4, кривая 1) и измеренный с небольшой временной задержкой спектры ФЛ 5ЦБ в ТК состоянии почти совпадают. Подобие стационарного и мгновенного ($t_3 = -4$ нс) спектров ФЛ отражает тот факт, что все возбужденные электронные состояния ТК за время 0–0.7 нс после начала возбуждения переходят в нижайшие срелаксированные флуоресцентные состояния. Между собой эти ФЛ состояния различаются энергетически и по временам жизни. При небольших задержках ($t_3 = -4$ нс, кривая 2) в коротковолновой области спектра ФЛ наблюдают-

ся полосы 355 и 370 нм, которые можно отождествить с мономерным излучением. Время жизни ФЛ в области 355–380 нм равно 2.5 нс. В полосе $\lambda_{\text{фл}} = 400$ нм кинетика ФЛ определяется временем жизни с $\tau_1 = 1.5$ нс и $\tau_2 = 3.4$ нс. Вследствие различия времен жизни ФЛ в коротковолновой и длинноволновой областях спектра при увеличении t_3 до 10 нс (кривая 3) интенсивность ФЛ в коротковолновой части спектра падает, и в спектре остаются полосы 380 и 400 нм. При дальнейшем увеличении t_3 (кривая 4) длинноволновая полоса смещается до 405 нм. Излучение в спектральной области $\lambda_{\text{фл}} > 390$ нм для ТК 5ЦБ можно связать с эксимерным излучением второго типа с временем жизни $\tau_2 = 3.4$ нс. Эксимерное излучение второго типа для ЖК и ТК 5ЦБ также можно наблюдать при возбуждении исследуемых образцов не только в области сильного поглощения, но и за краем поглощения ($\lambda > 380$ нм). Как было отмечено выше, в спектрах ВФЛ толстых слоев 5ЦБ в спектральной области 340–380 нм выделяется бесструктурное плечо, связанное со слабым поглощением возбуждающего света. Возможность одновременного наблюдения в этой спектральной области поглощения и излучения может быть связана с преддимерными состояниями, часть из которых уже в основном состоянии образует физические димеры. Это приводит к тому, что мономерное и димерное излучения спектрально перекрываются и их можно различить только во времени жизни. Время жизни ФЛ в полосе 380 нм равно 1.5 нс, то есть такое же, как и в полосе 370 нм. Спектр быстро затухающей компоненты излучения ТК 5ЦБ (кривая 5), как и для ЖК фазы, можно получить путем вычитания кривой 3 из кривой 2. В этом спектре наблюдаются полосы с максимумами при 355, 368 и 385 нм. По своей форме этот спектр подобен спектру раствора 5ЦБ в этиловом спирте при 77 К.

Наличие двух типов эксимеров в 5ЦБ можно объяснить присутствием двух типов преддимерных состояний, различающихся межмолекулярным расстоянием и взаимным расположением молекул в основном состоянии. В свою очередь два типа упаковки молекул в преддимерных парах могут определяться плоской или закрученной конформациями образующих пару молекул. Эксимерное излучение ($\lambda_{\text{фл}} = 405$ нм, $\tau_2 = 22$ нс), наблюданное главным образом в ЖК фазе, можно связать с преддимерными состояниями первого типа. В них пара молекул в основном состоянии вследствие некомпланаарности находится на достаточно большом расстоянии друг от друга. Это в свою очередь определяет слабое межмолекулярное взаимодействие в паре в основном состоянии. В возбужденном состоянии молекулы имеют возможность сблизиться до равновесного вандер-ваальсовского расстояния и образовать эксимерное состояние. В отличие от ЖК в ТК такое



Преддимерные состояния второго типа характерны для ТК фазы 5ЦБ. Благодаря планарной конформации уже в основном состоянии, как в случае кристаллов пирена [19], ориентация молекул в паре близка к сандвичевой. В отличие от преддимерных пар первого типа понижение температуры не препятствует образованию эксимеров. Вследствие этого становится возможным наблюдать эксимерное излучение из этих преддимерных состояний как в мезофазе, так и ТК фазе при низких температурах. Так, ФЛ в спектральной области 400–405 нм при 4.2 К (рис. 5, кривые 2, 3) можно связать с эксимерным излучением второго типа. Зависимость положения эксимерной полосы в спектре ФЛ от t_3 может свидетельствовать о наличии распределения преддимерных конфигураций, различающихся межмолекулярным расстоянием и степенью межмолекулярного перекрытия. Полосу 380 нм, сопутствующую полосе 400 нм в спектрах ФЛ при 4.2 К, можно связать с мономерным излучением плоских молекул 5ЦБ, которые присутствуют в кристалле в основном состоянии. Однако наличие слабого поглощения и излучения около 380 нм не может однозначно свидетельствовать только лишь о мономерной природе этой полосы. Поглощение и излучение вблизи полосы 380 нм может быть также связано с физическими димерами, существующими уже в основном состоянии.

ВЫВОДЫ

Изучены спектры ФЛ 5ЦБ в ЖК и ТК состояниях. Установлено влияние внутримолеку-

лярного переноса заряда и геометрии молекулы в основном и возбужденном состояниях на спектры ФЛ. В спектрах ФЛ короче 400 нм можно выделить полосы, связанные с мономерным излучением. Структура спектра мономерной ФЛ может определяться наличием нескольких возбужденных состояний, различающихся степенью внутримолекулярного переноса заряда в возбужденном состоянии. В длинноволновой области спектра ($\lambda_{\text{фл}} > 400$ нм) наблюдается эксимерное излучение. Установлено, что существуют, как минимум, два типа преддимерных состояний, из которых наблюдается эксимерное излучение. Эксимерное излучение первого типа с максимумом полосы излучения 408 нм наблюдается в ЖК фазе и характеризуется большим временем жизни: $\tau = 22$ нс. Эксимерное излучение второго типа наблюдается как в ЖК, так и ТК фазах. Максимум ФЛ этого излучения в ТК фазе находится в области 400–405 нм, а время жизни при 4.2 К составляет 3.4 нс. В отличие от преддимерных состояний первого типа с достаточно большим расстоянием между молекулами преддимерные состояния второго типа уже в основном состоянии могут иметь сандвичевую или близкую к ней структуру.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилов В.В., Мазуренко Ю.Т., Савельев Д.А. // Опт. и спектр. 1984. Т. 57. В. 4. С. 748.
2. 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.
3. Ikeda T., Kurihara S., Tazuke S. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 17. P. 6550.
4. Климушева Г.В. // Укр. физ. журн. 1992. Т. 37. № 12. С. 1840.
5. Kukielski J.J. // J. Mol. Struct. 1999. V. 478. P. 1.
6. Kato S., Lee B., Pac C. // Liq. Cryst. 1997. V. 22. № 5. P. 595.
7. Гайсенок В.А., Коява В.Т., Попечиц В.И., Саржевский А.М. // ЖПС. 1981. Т. 34. № 3. С. 441.
8. Fujii T., Komatsu S., Suzuki S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1982. V. 55. № 8. P. 2516.
9. Manisekaran T., Bamezai R.K., Sharma N.K., Shashidhara Prasad J. // Liquid Crystals. 1997. V. 23. № 4. P. 597.
10. Матье Ж., Панико Р. Курс теоретических основ органической химии. М.: Мир, 1975. 556 с.
11. Lavrentovich O., Pergamenschik V., Sergan V. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1990. V. 192. P. 239.
12. David C., Baeyenc-Volant D. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980. V. 59. P. 18.
13. Mulliken R.S. Molecular Complexes. London: Wiley J., 1969. 312 p.
14. Jorther J. // Phys. Rev. Lett. 1968. V. 20. P. 244.
15. Силиныш Э.А., Курик М.В., Чапек В. Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах. Явления локализации и поляризации. Рига: Зиннатне, 1988. 329 с.
16. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972. 263 с.
17. Mataga H. Молекулярные взаимодействия / Под ред. Райтака Г., Орвилл-Томаса У. М.: Мир, 1984. С. 503.
18. Ванников А.В., Гришина А.Д. Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов. М.: Наука, 1984. 261 с.
19. Бараиков Н.Н., Сахно Т.В., Нурмухаметов Р.Н., Хахель О.А. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 6. С. 579.