

Экцимеры органических молекул

Н.Н.Барашков, Т.В.Сахно, Р.Н.Нурмухаметов, О.А.Хахель

Химическая научно-технологическая ассоциация «ХИМПРОГРЕСС»

103064 Москва, ул. Обуха, 10, факс (095) 975–2450

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я.Карпова

103064 Москва, ул. Обуха, 10, факс (095) 975–2450

Полтавский кооперативный институт

314601 Украина, Полтава, ул. Ковалю, 3, факс (05322) 79–160

Приведен обзор работ, посвященных исследованиям экцимеров в органических системах. Рассмотрены процессы, приводящие к возбуждению экцимерного свечения. Описаны примеры экцимероподобного свечения димеров. Показана связь структуры комплексов с их флуоресцентными свойствами.
Библиография – 218 ссылок.

Оглавление

I. Введение	579
II. Экцимеры в жидких растворах монохроматических молекул	580
III. Экцимерная флуоресценция кристаллов	581
IV. Экцимеры в полимерах	582
V. Экцимеробразующие димеры молекул	584
VI. Экцимерная фосфоресценция и замедленная экцимерная флуоресценция	587
VII. Строение экцимерных комплексов	588
VIII. Заключение	590

I. Введение

Экцимеры – это димеры, отличительной чертой которых является неустойчивость в основном состоянии, и образование которых наблюдается лишь при фотовозбуждении системы. (Здесь и далее имеются в виду физические димеры.) После дезактивации димеров происходит их диссоциация на отдельные молекулы. Термин «экцимер» был принят по предложению авторов статьи¹ и рекомендован Международным симпозиумом по молекулярной люминесценции² вместо ранее употреблявшегося «возбужденный димер». Димеры двух различных химических соединений (в частности, органических молекул и неорганических частиц^{3,4}) называются эксиплексами.² Подробно состояние их исследований изложено в монографии.³

В неорганических системах экцимеры были известны задолго до обнаружения их в ряду органических молекул. Способностью к экцимерообразованию обладают атомы

некоторых металлов и благородных газов. Оптические переходы в экцимерах последних используются для генерации лазерного излучения.⁵ Экцимеры органических соединений впервые идентифицированы в 1954 г. (см.^{6,7}). Класс экцимеробразующих молекул четко не очерчен, он охватывает практически все ароматические углеводороды плоского строения, некоторые соединения с гетероатомами. Сюда же можно отнести и некоторые координационные соединения с органическими лигандами.^{8,9}

Характерной спектральной особенностью экцимеров является полоса свечения с аномально большой величиной стокового сдвига (5000–12000 см⁻¹). Ее идентификация основывается прежде всего на следующих признаках. Интенсивность этой полосы относительно интенсивности мономерного (молекулярного) свечения в растворах возрастает с увеличением концентрации хромофора. В некоторых средах такой зависимости может не наблюдаться, однако общим признаком является отсутствие видимых качественных изменений в спектрах поглощения исследуемых систем, т.е. отсутствие агрегации в основном состоянии. Так как излучательные переходы в экцимере происходят в неустойчивое состояние, экцимерная компонента представляет собой широкую бесструктурную спектральную полосу. Перекрывание мономерной и экцимерной компонент свечения, как правило, является значительным. Например, для пирена – типичного экцимеробразующего соединения – коротковолновый край испускания экцимеров приходится на 375 нм, а 0-0-переход молекулярного пирена на 372 нм, т.е. экцимерная компонента практически полностью перекрывает область свечения молекулярной формы.¹⁰

Одной из основных характеристик экцимеробразующих систем является отношение интенсивности свечения экциме-

Н.Н.Барашков. Доктор химических наук, старший научный сотрудник НИФХИ им. Л.Я.Карпова, генеральный директор химической научно-технологической ассоциации «ХИМПРОГРЕСС»; тел. 227–2124.

Т.В.Сахно. Кандидат химических наук, доцент кафедры химии Полтавского кооперативного института.

Р.Н.Нурмухаметов. Доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией молекулярной спектроскопии НИФХИ им. Л.Я.Карпова.

О.А.Хахель. Аспирант НИФХИ им. Л.Я.Карпова.

Дата поступления 10 января 1993 г.

ров к интенсивности молекулярной полосы флуоресценции (I_d/I_m).

Образование эксимеров наблюдается в жидких растворах монохроматических молекул, в конденсированной и газовой фазах, в полимерных матрицах и других средах в широком диапазоне физико-химических условий. Повышенный интерес к эксимерным системам обусловлен их использованием для решения прикладных задач. В частности, на анализе эксимерной флуоресценции базируются методы структурных исследований полимеров,^{11–15} определения свойств биологических систем.^{16,17} Спектральные параметры эксимеров привлекают внимание исследователей и в связи с попытками создания эффективных устройств для концентрации излучения.¹⁸

Существуют также димеры, стабильные уже в основном состоянии, но проявляющие спектральные свойства эксимеров. Такие образования в различных работах были обозначены как сэндвичевые димеры,^{19–21} ассоциированные димеры.^{22–26} Строго говоря, их свечение не может быть отнесено к эксимерному в соответствии с принятым определением,² и они являются примером других форм агрегации эксимерообразующих молекул. Образование димеров наблюдается в различных средах, однако сообщения об этом немногочисленны. Не во всех работах проводился целенаправленный анализ регистрируемого эксимероподобного свечения, что позволяет полагать более широкую распространенность таких объектов.

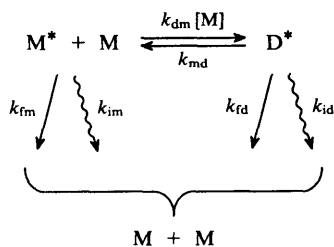
II. Эксимеры в жидких растворах монохроматических молекул

Изучение процессов образования эксимеров монохроматических молекул в жидких растворах особенно интенсивно проводилось в 1960-е годы.^{27–30}

Эксимерообразование определяется взаимной диффузией молекул. Тушение свечения мономерной компоненты подчиняется зависимости Штерна – Фольмера, т.е. с ростом концентрации красителя отношение I_d/I_m линейно возрастает

$$\frac{I_d}{I_m} = K[M].$$

Здесь K – константа равновесия между мономерными и эксимерными центрами, $[M]$ – концентрация люминофора. Константа равновесия K выражается через постоянные реакций, представленных на схеме 1. Эта схема была предложена Форстером^{6,7} и впоследствии развита Бирсом.²⁸



Константы k_{dm} и k_{md} на этой схеме соответствуют скоростям образования и распада эксимеров, k_{fm} и k_{fd} – константы излучательной дезактивации мономеров и эксимеров, k_{im} и k_{id} – константы внутренней конверсии обоих центров свечения.

Анализ кинетики образования эксимеров по схеме 1 приводит к следующему определению функции затухания свечения мономерной и эксимерной компонент после возбуждающего импульса:²⁸

$$I_m(t) = A_1 \exp(-\lambda_1 t) + A_2 \exp(-\lambda_2 t),$$

$$I_d(t) = A_3 [\exp(-\lambda_2 t) - \exp(-\lambda_1 t)].$$

Константы учитываемых схемой 1 процессов выражаются через параметры $A_1, A_2, A_3, \lambda_1, \lambda_2$ и могут быть определены различными способами.³¹

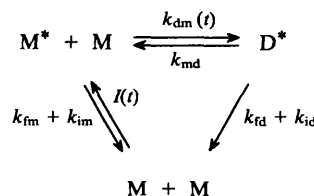
Схема 1 до настоящего времени привлекается для интерпретации результатов экспериментов,^{32–35} однако она только приближенно описывает процессы эксимерообразования в жидких растворах. Прежде всего обращает на себя внимание факт, что в схеме 1 скорость образования эксимеров принимается не зависящей от времени. Такое приближение оправдано лишь спустя значительное время после акта возбуждения в системе. Так как скорость образования эксимеров контролируется диффузией хромофоров, то в соответствии с теорией диффузионно-контролируемых реакций³⁶ она должна выражаться в виде

$$k(t) = a(1 + bt^{-1/2}),$$

где $a = 4\pi DN_A R/1000$; $b = R/(\pi D)^{1/2}$, t – время, N_A – число Авогадро, D – коэффициент взаимной диффузии хромофоров и R – эффективный радиус реакции. С учетом этого приближения проанализирована эксимерная кинетика в различных системах.^{37–39} Зависимость скорости образования эксимеров от времени получила название «transient effect» (временной эффект).

Развитие экспериментальной техники позволило в последние годы получить данные для построения более совершенных моделей. В частности, была предложена^{40,41} модель (схема 2), учитывающая возможность образования эксимеров за счет реассоциации молекул (параметр $I(t)$).

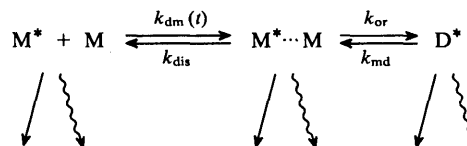
Схема 2



Результаты расчетов с учетом этого параметра лучше согласуются с экспериментальными данными по сравнению с расчетами по схеме 1.

Дальнейшее усовершенствование схемы Биркса связано с учетом ориентационных процессов в промежуточных комплексах молекул. Авторами работы⁴² изучена кинетика затухания эксимерного и мономерного свечения с использованием двух подходов – с учетом и без учета временной зависимости скорости образования эксимеров. Согласие расчетных и экспериментальных данных в первом случае было лучше, однако для начального периода времени оба метода давали результаты, значительно отличающиеся от экспериментальных. Причина расхождений объяснена^{42,43} предложенной схемой 3: возбужденная и невозбужденная молекулы сближаются, после чего происходит либо образование эксимеров вследствие релаксационной ориентации (константа k_{or}), либо предэксимерные комплексы диссоциируют (константа k_{dis}).

Схема 3



Как уже отмечалось, процессы эксимерообразования приводят к возникновению физических димеров, в которых электронное возбуждение делокализовано по обеим молекулам.³⁰ Иной подход развивается в работах.^{44,45} По гипотезе их автора, возникновение бесструктурной полосы эмиссии эксимеров (эксиплексов) может быть объяснено в рамках

представления о дробном переносе энергии: при сближении двух молекул часть энергии электронного возбуждения первой трансформируется в колебательное и вращательное возбуждение второй, являющейся тушителем. Остальная энергия высвечивается. В таком процессе главная роль отводится взаимодействию колебательных состояний. Предполагается, что такая теория обладает количественной предсказательностью в отношении величины стокового сдвига эксимерного свечения и дает критерии оценки способности хромофоров к образованию эксимеров.

III. Эксимерная флуоресценция кристаллов

Эксимеры образуются не только в жидких растворах, но и в средах с сильно ограниченной подвижностью молекул. В таких случаях речь идет о так называемых эксимерообразующих центрах и о движении энергии возбуждения к ним. В кристаллах органических соединений возникновение таких центров (преддимерных мест) связывается с наличием в объеме структурных дефектов,⁴⁶ концентрацию которых удастся повысить при приложении давления (вследствие скольжения дислокаций происходит переориентация соседних молекул к продуктивной геометрии, близкой к эксимерной). Активацию этих центров обычно объясняют локализацией на них синглетных экситонов.

Эксимерная флуоресценция кристаллов определяется температурными условиями. При комнатной температуре эксимерное состояние в антрацене энергетически выше свободноекситонного, однако при высоких температурах (более 400 К) энергия стабилизации решетки снижается⁴⁷ и устанавливается тепловое равновесие между эксимерным и свободноекситонным состояниями с появлением эксимерной флуоресценции.

Типичными кристаллами, дающими эксимерную флуоресценцию при нормальных условиях, являются пирен и α -модификация перилена. В отличие от других полиаценов в них в качестве преддимерных мест выступают не структурные дефекты, а регулярные элементы кристаллической структуры решетки – параллельно расположенные димеры.⁴⁸ Заселение эксимерных состояний в таких кристаллах может происходить как путем прямого возбуждения, так и вследствие миграции энергии. Время переноса возбуждения в пирене составляет $5 \cdot 10^{-5}$ с, энергия активации процесса $\sim 8.8 \cdot 10^{-21}$ Дж (см.⁴⁶). Предложены три возможных механизма миграции эксимерного состояния:⁴⁹ 1) диссоциация эксимеров на два мономера (в основном и возбужденном состоянии) с последующим переносом энергии на соседнюю пару; 2) бездиссоциативная термическая активация эксимеров до уровня, изоморфического уровню S_1 мономера, с последующим переносом энергии на соседнюю пару; 3) принятие невозбужденной димерной парой предэксимерной энергии за счет теплового возбуждения с последующим переносом энергии от другой возбужденной пары.

В кристаллах пирена и α -перилена реализуются и другие эксимерные состояния, такие как B -⁵⁰ или V -состояние⁵¹ для пирена и Y -состояние⁵² для перилена. Для них характерна флуоресценция в области частот между полосой свободного экситона и нормального эксимера. В кристаллах α -перилена нормальное излучение значительно тушится ниже 70 К с появлением новой полосы свечения эксимерного типа. В кристаллах пирена при ~ 120 К происходит структурный переход⁴⁸ и нормальная флуоресценция не тушится с понижением температуры. До недавнего времени V -полоса наблюдалась лишь во времяразрешенных спектрах.^{50,53} Авторам работы⁵¹ удалось получить метастабильный кристалл пирена со структурой высокотемпературной фазы, при температурах ниже критической. Спектры испускания такого и обычного образцов представлены на рис. 1. V -Флуоресценция метастабильного кристалла регистрируется обычными спектральными методами.

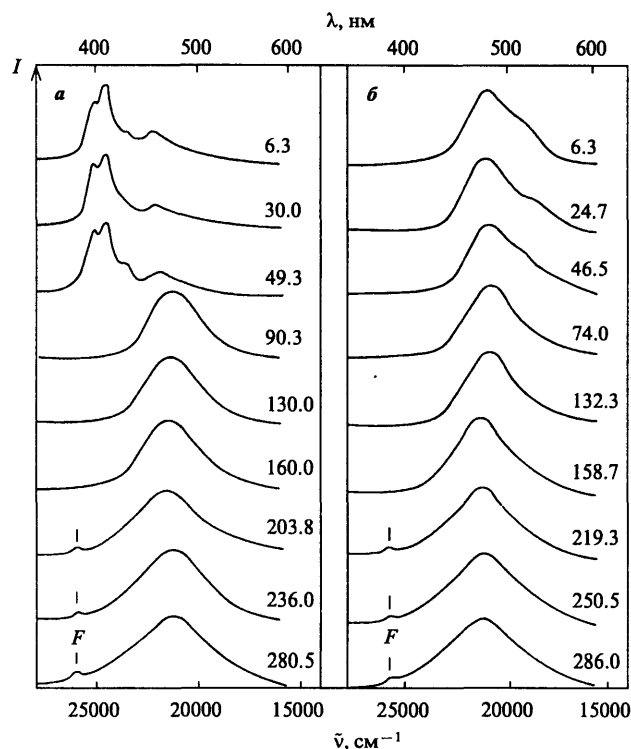


Рис. 1. Температурная зависимость спектров флуоресценции кристаллического пирена.⁵¹

a – спектры метастабильной высокотемпературной фазы; *b* – спектры обычного кристалла; числа у кривых – температура (К), при которой получен соответствующий спектр; *F* – полоса свободного экситона

В работах^{51,53} была изучена динамика разгорания эксимерного свечения в кристаллах с двумя эксимерными состояниями. На рис. 2 представлены времяразрешенные спектры кристалла пирена в пикосекундном диапазоне. V -Флуоресценция наиболее отчетливо наблюдается на раннем этапе разгорания свечения, что может свидетельствовать о первоначальной релаксации возбужденных димерных пар в V -состояние с последующим переходом в нормальное эксимерное. Все переходы являются активированными. При высоких (комнатных) температурах V -состояние дает в спектре плохо выраженный потенциальный минимум, поэтому в пирене в обычных условиях возбужденное состояние представлено в основном свободноекситонным и ловушками нормального типа.

Ситуация в кристаллах α -перилена отличается лишь скоростью релаксационных процессов. Релаксация экситонов из свободного-екситонного состояния в α -перилене происходит быстрее, чем в пирене, возможно, по туннельному механизму.^{51,53} В области температур 4–160 К Y -состояние метастабильно и лежит выше нормального эксимерного состояния.⁵⁴ Энергетический барьер между ними составляет ~ 310 см⁻¹. Он увеличивается при приложении давления, поэтому Y -флуоресценцию можно наблюдать и при комнатной температуре.⁵⁵

В расплавах органических веществ, по-видимому, сохраняется специфика соответствующих кристаллических структур. Так, в спектрах расплавов антрацена⁴⁷ эксимерная полоса свечения в области 460–470 нм наблюдается только через ~ 100 пс после возбуждающего импульса, что, очевидно, связано с необходимостью ориентационных процессов при образовании эксимеров. В то же время, в расплаве пирена молекулы, видимо, находятся в преддимерном состоянии, как и в кристалле, поскольку эксимерная полоса регистрируется непосредственно после акта возбуждения.⁴⁷

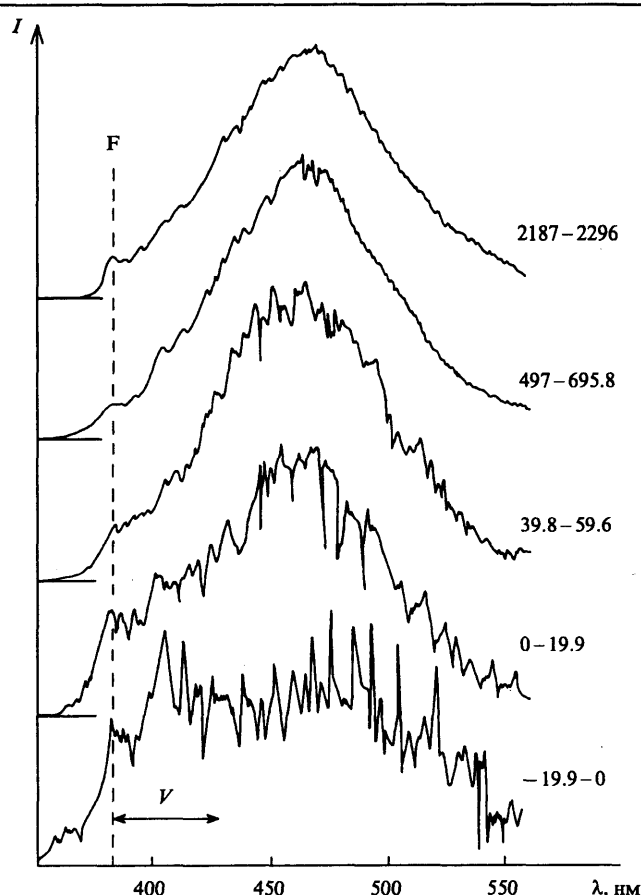


Рис. 2. Времы разрешенные спектры кристалла пирена, полученные при 293 К

Числа справа – временные интервалы (пс), за которые проинтегрированы соответствующие кривые; нулевым считается момент, когда возбуждающий лазерный импульс ($\lambda = 316$ нм) достиг максимума интенсивности. F – полоса свободного экситона; V – область свечения V-центров⁵¹

Правда, в области температур 450–600 К для пирена наблюдается появление новой полосы свечения (390–420 нм), обусловленной образованием либо мономолекулярной формы (в предположении термической диссоциации димеров), либо еще одного сорта эксимерных комплексов.

IV. Эксимеры в полимерах

К эксимерообразующим полимерам относятся почти все винилароматические, некоторые гетероциклические полимеры и различные их сополимеры. Наблюдается свечение как из твердых образцов, так и из жидких растворов. Такие же свойства проявляют и твердые растворы эксимерообразующих молекул в полимерных матрицах. Эксимерное свечение полимеров обусловлено наличием в их объеме двух типов эксимерообразующих центров.

Эксимерообразующие центры в полимерных средах могут представлять собой как фрагменты полимерных цепей с конформацией, благоприятной для образования эксимеров, так и участки, энергетический барьер которых очень мал для принятия эксимерной конфигурации, и которые способны к переориентации за время жизни возбужденного состояния.¹¹ Центры первого типа играют большую роль в твердых полимерах, однако возможно их образование и в растворах. Долю этих центров, пренебрегая процессами миграции энергии, можно выразить через спектральные параметры³¹

$$f_d = \Phi_{fd}\Phi_{fm} / \left(\frac{\Phi_{fd}}{\Phi_{fm}} + \frac{q_{fd}}{q_{fm}} \right),$$

где Φ_{fm} и Φ_{fd} – квантовые выходы свечения мономерных[†] и эксимерных центров; $q_{fd}/q_{fm} = Q$ – отношение числа квантов, поглощенных мономерными и эксимерными центрами, при этом полагается, что $\epsilon_d = 2\epsilon_m$ (ϵ_m и ϵ_d – коэффициенты экстинкции мономерных и димерных центров). В этом случае

$$\frac{I_d}{I_m} = \frac{1}{2} Q \left[(1 + 8[M]_0 K)^{1/2} - 1 \right],$$

где $[M]_0$ – общая концентрация хромофорных фрагментов, K – константа равновесия между димерной и мономерной формами.

Доля конформаций, благоприятных для эксимерообразования, определяется выражением¹¹

$$f_d = \frac{W_d \exp(-\Delta E/kT)}{W_m + W_d \exp(-\Delta E/kT)},$$

где W_m и W_d – кратность вырождения мономерного и эксимерного состояний, ΔE – разность их энергий.

Расчеты структур поли-2-винилнафталина, поливинилкарбазола и полистирола показывают, что доли эксимерообразующих центров составляют 10^{-2} , 10^{-3} и 10^{-3} соответственно.^{11,56} В твердых полимерах заселенность эксимерных состояний определяется температурными условиями получения образцов.

Незначительная концентрация эксимерообразующих центров в полимерах наряду с наблюдаемой интенсивной эксимерной флуоресценцией приводят к выводу о переносе энергии возбуждения к центрам с мономерной формой люминофора.¹¹ Безызлучательная миграция энергии в растворах может приводить к еще большему эффекту из-за возможности вращательных движений центров за время жизни возбужденного состояния мономера. Таким образом, процесс образования эксимеров в полимерных системах сложен, он включает миграцию энергии и сегментационное вращение. Кроме того, в растворах также возможна и макроскопическая диффузия хромофоров, приводящая к эксимерной конфигурации, однако в полимерах эти процессы менее значимы, чем в растворах монокромных молекул. Для ароматических полимеров флуоресценция мономеров и эксимеров удовлетворительно описывается с учетом миграции энергии вдоль цепи^{57–62} и в объеме.^{63–66} Общая схема процессов в полимере с учетом миграции энергии и вращения хромофорных фрагментов рассмотрена в работе.⁵⁹ Однако роль миграции энергии в полимерах остается еще до конца не выясненной. Имеются экспериментальные факты, ставящие под сомнение ее эффективность. Например, в работах^{67,68} поляризационные измерения флуоресценции пленок полистирола показали, что свечение сохраняет высокую степень поляризации. Это плохо согласуется с представлениями о существенном вкладе процессов переноса энергии.

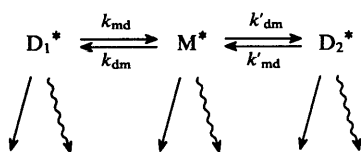
Вероятность образования эксимеров в полимерных системах определяется структурой цепи и ее составом. В связи с этим во многих исследованиях предпринимались попытки установления пространственного строения полимеров.^{69–82} В работе⁸³ развит формализм динамики вращательных переходов для сополимеров типа $A-B_n-A$, где A – хромофор, B_n – нейтральные звенья. Для установления возможного числа контактирующих звеньев использовалось машинное моделирование.^{31,84–86} Исследования проводились также

[†] В данном разделе под мономерными и димерными центрами подразумеваются изолированные хромофоры и эксимерообразующие пары хромофоров соответственно.

для низкомолекулярных и бихромоформных аналогов полимеров.^{87–93}

Среди бихромоформных молекул можно выделить два типа соединений – с гибкой связью двух хромофоров и циклофановые соединения. Для первых внутримолекулярное эксимерообразование наиболее предпочтительно, если цепь между хромофорами состоит из трех атомов углерода.⁹⁴ Однако такой процесс протекает и без соблюдения столь жесткого требования, правда, с меньшей эффективностью.⁹⁵ Образование внутримолекулярных эксимеров в бихромоформных молекулах описывают двумя кинетическими схемами. В первом случае, при отсутствии необходимой степени свободы, эксимеры образуются лишь в одной пространственной конфигурации (см. схему 1), во втором (схема 4) – возможны два типа комплексов.⁹⁰ Аналогичная ситуация наблюдается и для парациклофанов,¹¹ антраценофанов,⁹⁶ пиренофанов^{97,98} и др.

Схема 4



Эффективность образования эксимеров бихромоформов в растворах определяется кинетикой конформационных изменений, связывающих хромофоры цепей.¹¹ В зависимости от способа получения кристаллов, а также размеров и структуры насыщенных цепей, некоторые из циклофановых соединений дают эксимерную флуоресценцию и в твердом состоянии.⁹⁶

В отдельных случаях эксимерообразование может быть промежуточной стадией фотохимических превращений. Прежде всего это относится к системам, включающим антраценовые хромофоры.^{31,99–104}

Влияние состава полимерной цепи на образование эксимеров было рассмотрено для виниларильных полимеров. На рис. 3 приведены зависимости I_d/I_m от доли рядом расположенных хромофоров в цепи для растворов сополимеров двух наиболее типичных представителей этого класса. Ненулевое значение I_d/I_m при отсутствии диад в цепи сополимера свидетельствует о конечной вероятности образования эксимеров между отдаленными по цепи хромофорами или между хромофорами различных цепей.

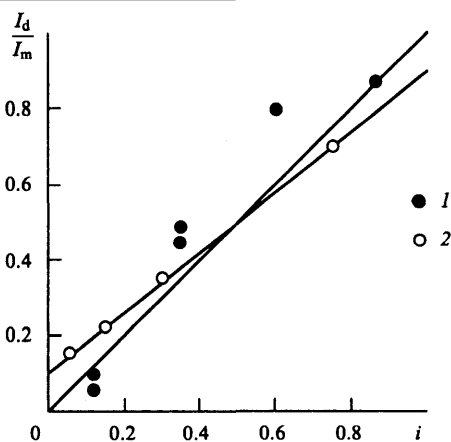


Рис. 3. Зависимость I_d/I_m от доли соседствующих хромофоров в цепи (i).

1 – раствор сополимера стирол–акрилонитрил в этаноле¹⁰⁵; 2 – сополимера 2-винилнафталин-диметилмалеат в смеси тетрагидрофуран-диэтиловый эфир⁷¹ (объемное соотношение растворителей 3:2)

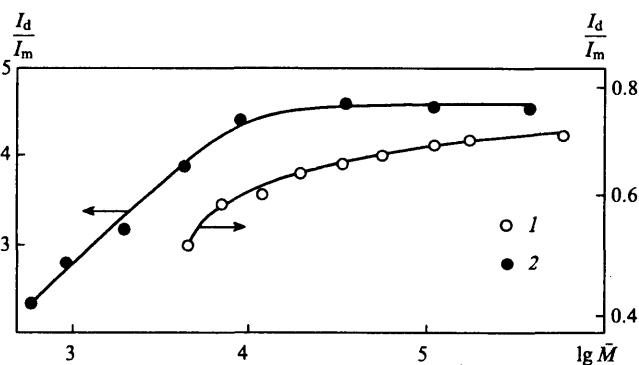


Рис. 4. Зависимость I_d/I_m в растворе от молекулярной массы.

1 – сополимер типа $(A-B_n)_N$ (где А – хромофор, B_n – нейтральное звено, $n = 100$) в тетрагидрофуране¹⁰⁷; 2 – гомополимер стирола в 1,2-дихлорэтаноле¹¹

Существуют также полимеры, в которых эксимеры между дальними хромофорами образуются с большой вероятностью.^{31,74,106}

Еще одним фактором, влияющим на выход эксимерного свечения, является молекулярная масса полимеров. Типичные зависимости I_d/I_m от длины цепи для раствора сополимера с изолированными хромофорами и для раствора гомополимера представлены на рис. 4. Обе кривые имеют тенденцию к насыщению при больших значениях молекулярной массы. Однако иногда с увеличением длины полимерной цепи наблюдается снижение относительного выхода эксимерного свечения. Так, для разбавленных растворов полииндола I_d/I_m уменьшалось⁸⁶ с ростом длины цепи и стремилось к нулю уже при $N \approx 500$. Этот результат согласуется с данными расчета количества контактирующих звеньев в полимере.

В большом количестве работ проявлен значительный интерес к кинетике образования эксимеров в полимерах. Часто затухание свечения мономерной и эксимерной компонент в этих средах описывается суммой не двух, а трех и более экспонент. Это свидетельствует о том, что процессы в системе не могут быть объяснены в рамках схемы 1. По-видимому, неучтенным остается один (или несколько) из следующих факторов:³¹ различные расстояния миграции энергии, образование эксимерных состояний за счет вращения сегментов, множественность типов эксимерных и мономерных состояний. Так, были предложены^{106,108,109} модели, предполагающие существование двух различных мономерных состояний (схемы 5–8).

В схемах 5–7 образование эксимеров возможно лишь из конформеров M_1 в результате взаимного вращения сегментов. Схема 8 предполагает их образование и из конформеров M_2 в результате макроскопических движений цепи. В работах^{110,111} предполагалось образование нескольких типов эксимерных состояний. Для объяснения кинетики затухания

Схема 5

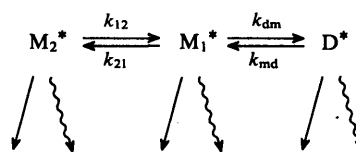


Схема 6

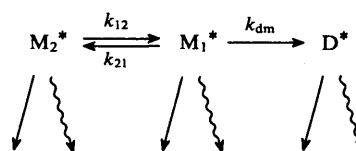


Схема 7

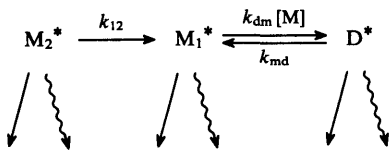
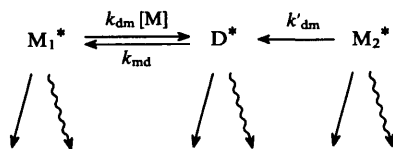
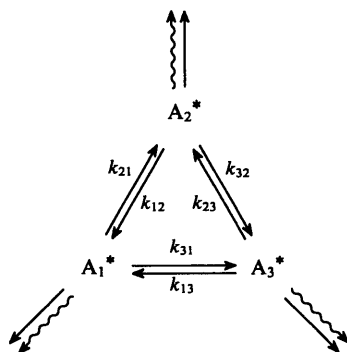


Схема 8



свечения в сополимерах стирола предложена¹¹² модель с тремя различными мономерными и двумя эксимерными центрами, не учитывающая миграцию энергии. Авторами статьи¹⁰⁸ проанализирована общая схема 9, включающая три равноценных взаимопревращающихся спектральных центра A_n .

Схема 9



Модели, представленные на схемах 5–9, применимы лишь для интерпретации экспериментов, в которых затухание свечения описывается трехэкспоненциальной функцией.

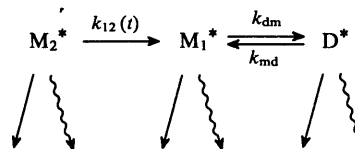
Авторами работ^{111, 113, 114} изучены системы, в которых затухание флуоресценции более удачно описывалось четырехэкспоненциальной зависимостью. Возникновение четвертой компоненты в выражении для $I(t)$ было отнесено за счет образования четвертого центра свечения, обозначенного как релаксирующий мономер или третий эксимер. Однако подходы с учетом большого числа центров свечения для описания мультиэкспоненциально затухающих систем не получили распространения. Вероятно, более продуктивным является другой подход. Так, в статье⁵⁹ предложено рассматривать многоэкспоненциальное затухание флуоресценции как сумму некоторых доминирующих путей миграции энергии, каждый из которых представлен комбинацией всех возможных вариантов этого процесса. В этом случае характеристические времена доминирующих процессов не связаны непосредственно с временами протекания конкретных физических превращений. В силу этого указывается на недопустимость описания эксимерной кинетики в ароматических полимерах какой-либо феноменологической моделью, основываясь на числе разрешенных экспонент. Такой подход согласуется с результатами исследований диффузии энергии в неупорядоченных системах донор-акцептор, свидетельствующими о неэкспоненциальности затухания их флуоресценции.

Для пленок поливинилкарбазола была разработана^{65, 66} кинетическая модель, основанная на исходной посылке о том, что хромофоры не являются изоэнергетическими центрами вследствие высокой дисперсии их относительного расположения. Энергия возбуждения высокоэнергетических хромофоров, мигрирует к низлежащим состояниям с частотой переноса

$$v(T, t) = v_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^2 \right] + v_1 t^{\alpha-1}$$

(здесь v_0 – частота переноса возбуждения в гипотетическом регулярном изоэнергетическом полимере; v_1 – дискретный шаг изменения частоты переноса возбуждения, α – безразмерный параметр, принимающий значения от 0 до 1; T_0 – характеристическая температура, t – время). Экспериментальным подтверждением предложенной модели является подчинение ей зависимости I_d/I_m от $\lambda_{\text{возб}}$, наблюдаемой в области длинноволнового края полосы поглощения поливинилкарбазола.⁶⁵ В согласии с этой моделью в работе¹¹⁵ была рассмотрена также схема 10, объясняющая четырехэкспоненциальное затухание эксимерной флуоресценции в жидких растворах поливинилкарбазола.

Схема 10



Если $\alpha = 1/2$, выражение для частоты переноса формально совпадает с выражением для константы образования эксимеров, фигурирующей в кинетических уравнениях для растворов монокромных молекул. В работах^{59, 116–120} такой подход был распространен на полимерные системы.

Подробно эксимерная кинетика в поливинилкарбазолах изучена авторами работы.¹²¹ Исследования полимеров различной тактичности методами времязадержанной спектроскопии в основном подтверждают положения, выдвинутые в статье.⁵⁹ Показано существование двух эксимерных состояний (образование наряду с обычными эксимерами еще одного сорта эксимерных комплексов наблюдается довольно часто).^{73, 76, 116, 122} В данном случае интересен факт превращения высокоэнергетических эксимерных комплексов в нормальные за время разгара флуоресценции.

V. Эксимерообразующие димеры молекул

Насколько нам известно, за исключением ряда ранних работ,^{19–21} специальных исследований стабильных уже в основном состоянии димеров эксимерообразующих молекул не проводилось. Спектральные проявления в поглощении и испускании, относимые за счет данных димеров, не имеют таких четких закономерностей, как в случае эксимеров. Более того, одни и те же соединения в различных условиях имеют несхожие оптические характеристики, что можно объяснить неоднородностью образующихся агрегатов.

То, что эксимерообразующие молекулы могут ассоциироваться в основном состоянии, не является неожиданным, поскольку силы притяжения между молекулами существуют всегда.¹²³ Например, энергия взаимодействия в димерах нафталина¹²⁴ составляет $\sim 3.1 \cdot 10^4$, пирена¹²⁵ – $\sim 5.9 \cdot 10^4$ Дж/моль. Положительную теплоту образования невозбужденных димеров эксимерообразующих молекул дали расчеты, проведенные и в других работах (см., например,¹²⁶). Однако квантовохимические расчеты возбужденных и невозбужденных димеров дают сведения об энергии взаимодействия лишь изолированных пар, что далеко от реальных условий. В органических растворителях потенциальный барьер, стабилизирующий димерное состояние, исчезает из-за взаимодействия молекул с растворителем,¹²⁷ поэтому интерпретация основного и возбужденного состояний пары хромофоров в виде, представленном на рис. 5, является в общем случае корректной при качественном описании уровней потенциальной энергии эксимерообразующей системы. В специальных исследованиях раство-

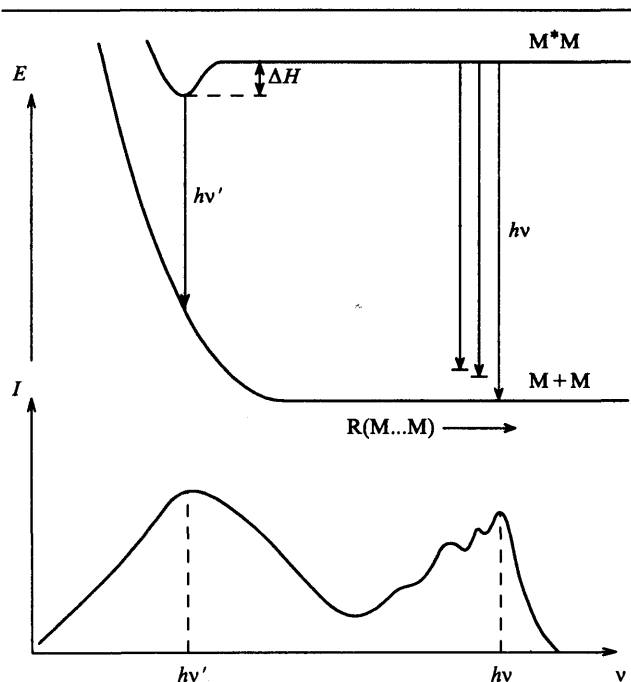


Рис. 5. Диаграмма потенциальной энергии E в системе мономер-эксимер.

$R(M...M)$ – межмолекулярное расстояние; ν и ν' – частоты излучательных переходов в мономере и эксимере соответственно; ΔH – теплота образования эксимера; верхняя кривая соответствует взаимодействию молекул в эксимере, нижняя – взаимодействию невозбужденных молекул; франк-кондоновские переходы в эксимере происходят в диссоциативное основное состояние, что обуславливает значительный Stokes' shift и бесструктурность свечения.¹

ров пирена в изооктане (10^{-3} моль/л) димеров, стабильных в основном состоянии, не обнаружено.¹⁰ Надо полагать, что и в других органических растворителях при умеренных концентрациях хромофора динамика процессов удовлетворительно описывается схемами 1–3. Однако даже в хороших растворителях нельзя пренебрегать взаимодействием растворенных молекул. В качестве примера можно привести данные работы,¹²⁸ в которой наблюдался аномально высокий выход эксимерной флуоресценции разбавленных растворов пирена (10^{-6} моль/л) в сжиженном под давлением этилене и в других растворителях. Это свидетельствует о существовании некоторой степени дальнего порядка между хромофорами в растворе, хотя, конечно, в данном случае речь не идет о димерах.

Иная картина наблюдается в таких растворителях, как вода. В водных растворах пирена его агрегация связывается с его гидрофобностью. В этом случае происходит смещение максимума бесструктурной полосы эксимерной флуоресценции на 10–20 нм в коротковолновую область.¹²⁹ При этом спектры возбуждения свечения димерной и мономерной компонент значительно различаются. Гидрофобность хромофоров приводит к их агрегации в водных растворах и в некоторых водорастворимых полимерах, что проявляется в спектрах поглощения.^{130–134} Константа равновесия между мономерными и димерными центрами зависит от температуры. В работе¹³⁵ испускание димеров фенантрена регистрировалось в спектрах замедленной флуоресценции растворов в перфторгексане лишь при 200 К, при повышении температуры до комнатной невозбужденные димеры диссоциировали.

Имеются сообщения об установлении теплового равновесия между эксимерными и димерными центрами. В работе¹³⁶ исследовали перилен, добавленный в пленки типа Ленгмюра – Блоджетт. При комнатной температуре в спек-

рах флуоресценции регистрировались лишь мономерная и димерная компоненты. С понижением температуры до 110 К появлялась новая бесструктурная полоса флуоресценции в длинноволновой области спектра, которую связывают с возникновением эксимерных центров.

Кристалл пирена уже при комнатной температуре состоит из взаимодействующих в основном состоянии пар молекул. С понижением температуры до гелиевой взаимодействия в димерах усиливается. Вследствие этого в спектрах поглощения кристалла пирена появляется новая компонента в виде перегиба в области 395 нм, которая на ~20 нм смещена в длинноволновую область относительно полосы молекулярного поглощения.⁴⁹ Существование предэксимерных состояний такого типа регистрировалось и в спектрах поглощения расплавленного антрацена.¹³⁷

По спектрам поглощения микрокристаллов пирена в матрицах Шпольского¹³⁸ при $T = 4.2 \div 77$ К идентифицированы два типа димеров, образующихся в результате различных процессов. В интервале температур 4.2–30 К преобладает первый процесс с энергией активации ~ 6 см $^{-1}$. В этом случае предполагается образование возбужденных комплексов из агрегатов, соответствующих регулярной кристаллической структуре. Выше 30 К имеет место второй процесс с энергией активации ~ 70 см $^{-1}$, что объясняется наличием дефектов в микрокристаллах, т.е. фотовозбуждением димеров, структура которых отличается от регулярной кристаллической.

В спектрах испускания свечение димеров бывает трудно отличить от эксимерной флуоресценции, поэтому для идентификации димеров более надежными являются исследования абсорбционных спектров. Возникновение полосы поглощения на длинноволновом участке спектра мономолекулярной формы люминофора свидетельствует об образовании димеров. Как правило, новая компонента слабо выражена. На рис. 6 приведены спектры поглощения метастабильных димеров антрацена и его производных, полученных фоторазрушением химических димеров в твердой матрице при низких температурах. Свечение таких объектов полностью эксимероподобно, а в спектре поглощения регистрируется лишь незначительное батохром-

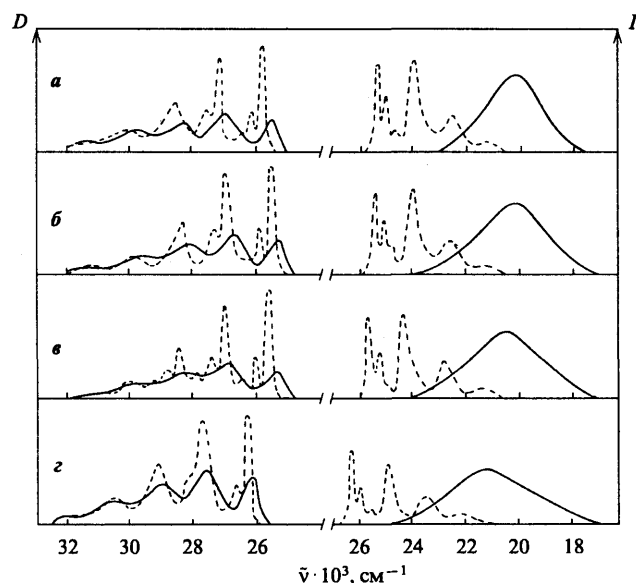


Рис. 6. Спектры поглощения и испускания сэндвичевых димеров в метилциклогексане¹⁹ при 77 К.

Штриховой линией показаны спектры мономера, полученные после размораживания и повторного замораживания образцов: а – 9-метилантрацен, б – 9-бромантрацен, в – 9-хлорантрацен, г – антрацен

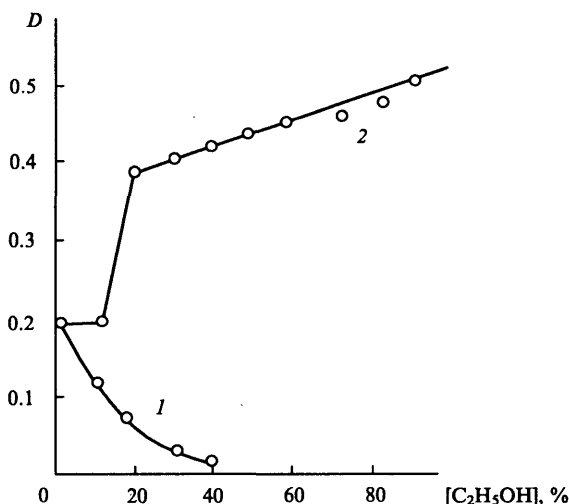


Рис. 7. Оптическая плотность растворов пирена в смеси вода — этиловый спирт¹²⁹ (концентрация люминофора $14 \cdot 10^{-6}$ моль/л). Зависимость на длине волн: 1 — 360 нм (S_1 -переход в мономере); 2 — 319 нм (S_2 -переход в мономере)

ное смещение. Поэтому, если в системе излучение поглощают как мономерные, так и димерные центры, то долю образующихся димеров можно регистрировать по интенсивности полосы поглощения молекулярного S_1 -перехода.^{24, 129, 134, 139} На рис. 7 показано, как в зависимости от состава растворителя происходит перераспределение оптической плотности в системе димер — мономер, вызванное смещением равновесия.

Спектры поглощения димеров (см. рис. 6) демонстрируют общие закономерности, характерные для агрегатов такого типа:¹⁹ максимумы интенсивности всех линий димеров лежат по энергии ниже, чем соответствующие максимумы в спектрах мономеров (максимум интенсивности в димерах представлен 0-1-переходом; в мономерах — 0-0-переходом); наблюдается значительное уширение линий димерных спектров относительно молекулярных; полная сила осциллятора перехода в димере меньше, чем удвоенная сила осциллятора соответствующего перехода в мономере.

Наиболее многочисленны сообщения об образовании эксимерообразующих димеров молекул в различного рода пленках типа Ленгмюра — Блоджетт^{136, 140–144} или пленках, полученных осаждением хромофора на твердую основу,^{139, 145, 146} а также во флуоресцирующих полимерах^{130–134, 147, 148} и в твердых растворах молекул в органических¹⁴⁹ и неорганических^{150–152} стеклах. По-видимому, в зависимости от условий получения образцов хромофора в таких системах могут присутствовать в форме димеров, как проявляющихся, так и не проявляющихся спектрально. В последнем случае возбуждение эксимерного свечения объясняется миграцией энергии к эксимерообразующим центрам.^{153–159}

Попытки систематизировать наблюдаемое разнообразие флуоресцентных свойств димеров показывают следующее. Поглощение излучения осуществляется димерами, которые в разных системах различаются энергией взаимодействия в основном состоянии. Определенную роль играют также процессы переноса энергии с изолированных хромофоров. Тип взаимодействия между молекулами в основном состоянии димера близок к типу взаимодействия в возбужденном,²⁰ поэтому переходы между уровнями дают спектр, напоминающий молекулярную флуоресценцию. Если за время возбуждения димер способен релаксировать к эксимерной геометрии, то его спектр подобен эксимерному. Структурный спектр димерного свечения приведен в работе.¹³⁵ Случай сильного взаимодействия для димеров антрацена описан в

работе,⁹⁶ при этом максимум эксимероподобного свечения сдвинут на ~ 100 нм в длинноволновую область относительно спектра, изображенного на рис. 6.

В работах^{139, 145} исследовались пирен и нафталин, адсорбированные в форме стабильных в основном состоянии димеров на поверхности силикагеля. Димерообразование регистрировалось по спектрам возбуждения свечения. Предложенная динамика процессов¹³⁹ приведена на схеме 11.

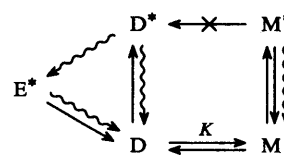


Схема 11

Полагается, что флуоресценция происходит из эксимерного состояния, хотя поглощение осуществляется димерными центрами. На схеме символами M^* и D^* обозначены мономеры и димеры, возбужденные соответственно из основных состояний M и D ; E^* — эксимер, образованный малыми стерическими релаксациями возбужденного димера; K — константа равновесия между мономерными и димерными центрами в основном состоянии. Полагается, что за время жизни возбужденного состояния мономера перенос энергии к димерной форме не происходит. В этом случае зависимость I_d/I_m от концентрации хромофора выражается в виде

$$\frac{I_d}{I_m} = A \left[(1 + 8K[M_0])^{1/2} - 1 \right],$$

где $A = \epsilon_d \phi_{ed} \phi_e / 4K \epsilon_m \phi_m$, (ϕ_m и ϕ_e — квантовый выход флуоресценции мономера и эксимера соответственно; ϕ_{ed} — квантовая эффективность образования возбужденных димеров). Релаксация возбужденных димеров к эксимерному состоянию происходит очень быстро,¹⁴⁵ свечение возникает менее чем за 1 нс.

Эти эксперименты можно сопоставить с исследованиями ван-дер-ваальсовых димеров флуорена, образующихся в пучках молекул при расширении со сверхзвуковой скоростью.^{160, 161} Кривые потенциальной энергии для таких систем и энергетические переходы представлены на рис. 8.

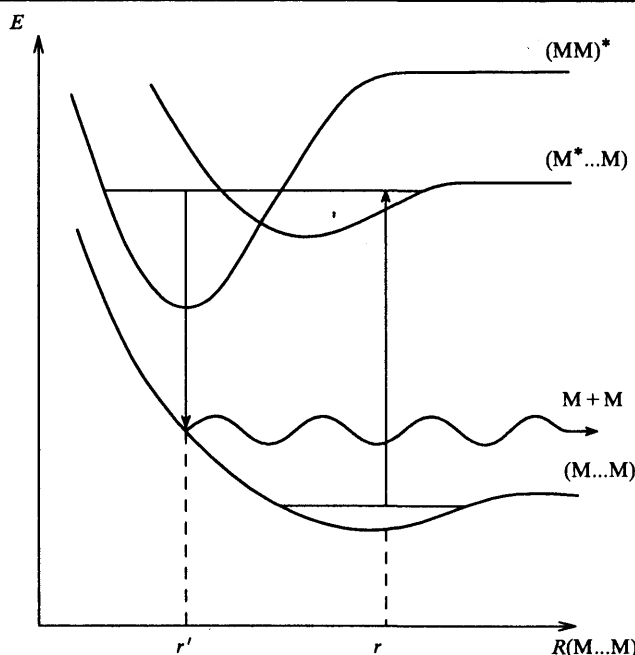
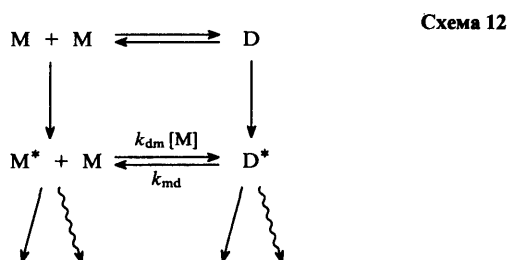


Рис. 8. Потенциальные кривые энергии взаимодействия молекул флуорена¹⁶¹

Излучательные переходы происходят в диссоциативное состояние, хотя поглощение излучения осуществляется димерной формой. Аналогичные данные имеются для бензола¹⁶² и производных нафталина.¹⁶³ Эксимероподобная флуоресценция в аналогичных условиях регистрировалась также при возбуждении тримеров 1-циано-4-метилнафталина и его кластеров более высокого порядка. Возбуждение стабильных ассоциатов 1-цианонафталина с триэтиламин¹⁶⁴ и флуорена с метилзамещенными диенами¹⁶⁵ также приводило к возникновению эксиплексоподобного свечения. Сравнение спектральных параметров димеров и эксимеров показывает, что последние характеризуются большим Stokes-овым сдвигом свечения и большим временем жизни возбужденного состояния (150 и 62 нс соответственно для эксимеров и димеров 1-циано-4-метилнафталина).¹⁶³

Процессы эксимерообразования в жидкокристаллических системах начали изучаться сравнительно недавно.^{166–168} Образование в них эксимеров было однозначно подтверждено методом времязрешенной спектроскопии.¹⁶⁷ При больших концентрациях хромофора не исключено образование эксимеров путем миграции энергии к эксимерообразующим центрам.¹⁶⁸ Дальнейшие исследования этих систем показали возможность ассоциации молекул в основном состоянии. Для объяснения результатов экспериментов была предложена¹⁶⁹ схема 12, включающая образование стабильных в основном состоянии димеров.



По этой схеме затухание флуоресценции мономерной и димерной компонент описывается двухэкспоненциальной зависимостью. По всей видимости, в жидкокристаллических смесях возможна и более сложная модель возбуждения эксимероподобного свечения. В работе¹⁷⁰ флуоресценция стабильных в основном состоянии димеров регистрировалась во времязрешенных спектрах. При этом функция

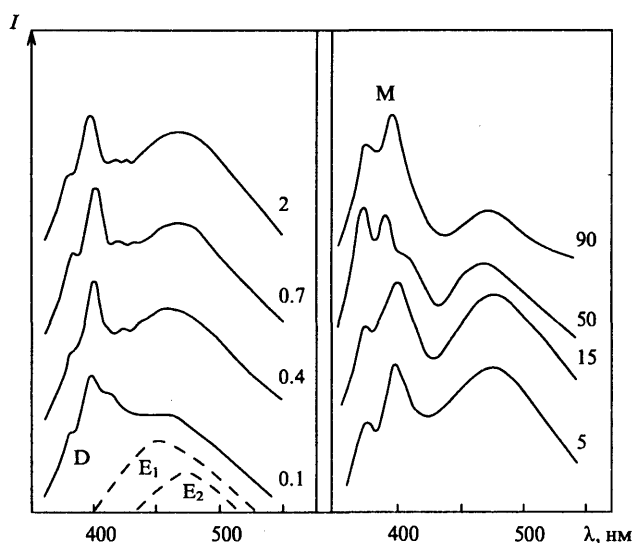


Рис. 9. Времязрешенные спектры флуоресценции твердых растворов пирена в силикатном стекле¹⁵² ($4 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Числа у кривых – время (нс)

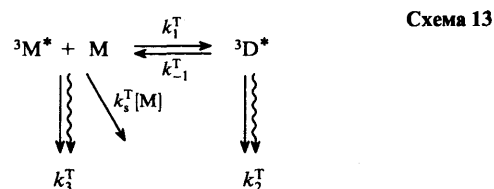
затухания свечения эксимероподобной компоненты лучше описывалась трехэкспоненциальной зависимостью.

Наиболее полно флуоресцентные свойства эксимерообразующих димерных систем описаны в работе.¹⁵² Твердые растворы пирена в неорганическом стекле во времязрешенных спектрах обнаруживают структурную полосу димерной флуоресценции (*D*-полоса на рис. 9) с максимумами 381, 399 и 418 нм. Вместе с тем в спектре наблюдается свечение сдвинутых (*E*₂-полоса) и высокоэнергетических (*E*₁-полоса) эксимеров. Изолированные молекулы испускают *M*-полосу, которая появляется после затухания *D*-флуоресценции.

VI. Эксимерная фосфоресценция и замедленная эксимерная флуоресценция

Взаимодействие двух эксимерообразующих молекул, одна из которых находится в триплетном возбужденном состоянии, приводит к возникновению триплетных возбужденных димеров. Их фосфоресценция наблюдалась практически во всех средах, в которых отмечалось образование синглетных эксимеров: в жидких растворах, кристаллах, полимерах.

В жидких растворах установление эксимерной фосфоресценции основывается на следующих экспериментальных фактах:^{171, 172} спектр возбуждения этого вида фосфоресценции совпадает со спектром поглощения соответствующего мономера; выход эксимерной фосфоресценции увеличивается с ростом концентрации растворенного вещества; полосы эксимерной фосфоресценции наблюдаются только в жидких растворах и не присутствуют в спектрах замороженных образцов; фосфоресценция эксимеров, как и мономеров, тушится кислородом при разгерметизации кюветы. Анализ кинетики образования триплетных комплексов в соответствии со схемой 13 показал, что скорость процесса намного ниже диффузионной. Предполагается, что образование димеров происходит через стадию промежуточных комплексов еще до обретения эксимерной конфигурации.



На схеме константы k_1^T и k_{-1}^T соответствуют скоростям образования и диссоциации комплексов; k_3^T и k_2^T – скоростям излучательной и безызлучательной дезактивации мономеров и димеров соответственно; k_s^T – константа скорости само тушения.

Достоверность данных о существовании триплетных эксимеров в жидких растворах была подвергнута сомнению. Авторами статьи¹²⁴ воспроизведены эксперименты значительного количества работ (см. ссылки в статье), в которых сообщалось об обнаружении триплетной фосфоресценции. Воспроизведенные эксперименты дали отрицательный результат, и был сделан вывод, что наблюдавшееся свечение относится скорее к примесному свечению растворителей. Полученные результаты приводят к заключению о нестабильности триплетных эксимеров ароматических углеводородов, хотя допускается существование слабо связанных внутримолекулярных триплетных эксимеров в некоторых диарилалканах.

Такие выводы вызвали активное неприятие ряда исследователей, что послужило предметом дискуссии.¹⁷³ Напротив, наличие триплетных эксимеров в кристаллах и полимерных средах, по-видимому, не вызывает сомнения. Два типа эксимеров обнаруживаются в кристаллах пирена,^{174–176}

эксимерная флуоресценция наблюдается при низких температурах также у кристаллов галогенпроизводных бензола,^{174, 177, 178} фенантрена, нафталина.¹⁷⁹ Триpletные эксимеры образуются в карбазол-^{29, 180–182} и нафтилсодержащих^{183–187} полимерах.

Помимо образования tripletных эксимеров процессы интеркомбинационной конверсии инициируют замедленную эксимерную флуоресценцию. В общем случае ее появление является следствием процессов, приводящих к возникновению замедленной флуоресценции типа *P*.²⁷ Различные варианты процессов эксимерообразования при взаимодействии двух tripletных молекул в растворах отражены на схеме 14.



Возможны три пути возбуждения эксимерной флуоресценции такого типа: 1) параллельное образование синглетных эксимеров и пар мономеров (реакции 2 и 1); 2) образование синглетных эксимеров с последующей их диссоциацией к мономерной форме (реакции 1 и -3); 3) исключительное образование мономерных центров с последующим образованием синглетных эксимеров в результате реассоциации молекул в основном и возбужденном синглетном состояниях (реакции 2 и 3). Образование синглетных эксимеров после triplet-триpletной аннигиляции происходит через стадию промежуточных комплексов. Замедленная эксимерная флуоресценция может регистрироваться, если быстрая эксимерная флуоресценция не возникает.^{100, 188, 189}

Замедленная эксимерная флуоресценция, вызванная миграцией tripletных экситонов, также наблюдается и в жидких растворах полимеров, и в твердой полимерной матрице при низких температурах. Это подтверждают данные о возрастании интенсивности замедленного синглетного свечения по отношению к фосфоресценции при увеличении молекулярной массы гомополимера.^{182, 187}

VII. Строение эксимерных комплексов

Эксимеры имеют структуру с копланарным (сэндвичевым) расположением плоскостей молекул и межмолекулярным расстоянием 3–3.5 Å. Такой вывод был сделан еще на раннем этапе исследований эксимеров, что согласуется с данными о строении кристаллов типа пирена, α -перилена, 1,12-бензоперилена и др.^{19, 48, 96} Свечение данных кристаллов является эксимерным. Другими аргументами, подтверждающими сделанный вывод, могут служить результаты многочисленных экспериментов с гибкими бихромофорами в жидких растворах: образование внутримолекулярных эксимеров наблюдается лишь в случае, когда молекула способна принять сэндвичевую форму. Такой тип строения подтверждают также анализы поляризованной эксимерной флуоресценции,¹⁹⁰ квантовохимические расчеты,^{35, 126, 191–196} результаты фотохимических опытов.^{3, 11, 19, 20} Однако часто строение самих хромофоров, либо влияние внешних факторов препятствует реализации такой геометрии.

Введение объемных заместителей, дефекты кристаллической структуры, морфологические особенности хромофорсодержащих полимеров и т.п. приводят к тому, что в реальных системах возникает несколько типов эксимерных конфигураций: в некоторых случаях наряду с эксимерами нормального (сэндвичевого) типа удается спектрально выде-

лить еще один или несколько типов эксимеров, которые можно идентифицировать по поляризационным характеристикам свечения, положению максимума полосы флуоресценции, времени жизни возбужденного состояния комплекса. Длины волн максимумов свечения различных типов эксимеров некоторых соединений приведены в таблице.

Практически для всех классических эксимерообразующих хромофоров (пирена, нафталина, антрацена, карбазола) существуют эксимеры со свечением в области между молекулярной полосой и полосой нормальных эксимеров. Такого рода свечение относят за счет агрегатов, которые, в отличие от нормальных, характеризуются неполным перекрытием орбиталей ароматических ядер. Такие состояния были обозначены как высокоэнергетические, вторые или димероподобные эксимеры. Их стабилизация, тем не менее, требует существенной доли перекрытия ароматических циклов, например для нафталина, степень перекрытия 25% является недостаточной.²⁰⁴ Для более объемных хромофоров степень перекрытия электронных оболочек может быть меньше по сравнению с соединениями с малой длиной цепи сопряжения.¹¹ Неполная сэндвичевая структура может возникать и при не вполне параллельном относительном расположении хромофоров в полимерной цепи.⁸⁶

Спектральные данные не позволяют определить детали пространственного расположения молекул в эксимерном комплексе, однако в случае полимерных систем геометрия эксимерных центров может быть найдена из конформационных расчетов цепей.^{72, 78, 101, 199, 203, 205, 206} В работах^{203, 207–210} расчетными методами и из анализа флуоресценции были получены поляризационные характеристики свечения эксимеров при различных геликоидальных конфигурациях полимерной цепи. Различная структура эксимеров в полимерах связывается с положением взаимодействующих молекул в цепи: строение комплексов, образованных соседними и удаленными участками полимера не совпадает. Если полимер содержит в цепи два типа неэквивалентно связанных хромофоров, отмечается образование трех типов эксимерных комплексов.¹⁹⁹

Изолированные («свободные») эксимеры характеризуются конечным числом относительно устойчивых состояний, заселенность которых определяется влиянием внешних факторов. Расчеты показывают, что при межмолекулярном расстоянии ~ 3 Å эксимеры нафталина, антрацена, пирена могут принимать лишь две пространственные конфигурации. Энергия взаимодействия зависит от угла между длинными осями молекул в сэндвичевом димере и имеет наряду с основным (при 0°) локальные минимумы при 55° (см.³⁵) или $40–50^\circ$ (см.¹²⁶) для пирена, при 75° для нафталина^{193, 194} и 65° для антрацена.¹⁹⁵

Способность молекул образовывать разные эксимерные конфигурации связана с вкладом различных состояний в волновую функцию системы. Стабильность эксимерных комплексов определяется экситонно-резонансным взаимодействием и силами, возникающими за счет переноса заряда.³⁰ В этом смысле эксимеры рассматриваются как частный случай эксиплексов. С увеличением длины сопряжения в ряду молекул бензол–нафталин–антрацен–пирен и т.д. происходит уменьшение энергетического зазора между молекулярными уровнями, вследствие чего возрастает роль экситонно-резонансного взаимодействия. Например, в бензольных комплексах преобладает взаимодействие за счет переноса заряда,¹⁶² тогда как пиреновые эксимеры описываются практически лишь экситонно-резонансной составляющей волновой функции.^{35, 211} Так как зарядово-резонансное взаимодействие более изотропно, эксимеры бензола могут образовываться в различных конфигурациях, хотя наиболее стабильной все равно является сэндвичевая.¹⁶²

В этой связи следует заметить, что в литературе практически отсутствуют сведения о высоколежащих возбужденных состояниях эксимеров. Как правило, они не

Максимумы свечения эксимеров

Хромофор	Условия эксперимента	$\lambda_{\text{фл. макс.}}$, нм	Ссылки
Бензол (фенил)	Жидкий	320	197
	Раствор сополимера полистирол – акрилонитрил в метаноле	325	105
	Раствор полистирола в 1,2-дихлорэтаноле	332	82
	Раствор в метиленхлориде низкомолекулярных аналогов полистирола (2,4-дифенилпентана, 2,4,6-трифенилпентана, 2,4,6,8-тетрафенилпентана)	330	198
	Раствор в дихлорметане		
	гексафеноксисилотрифосфазена	~340	199
	гексакрезокситрифосфазена	~330	199
	поли-бис-феноксифосфазена ($T = 160 \div 300$ К)	305–310	199
	поли-бис- <i>p</i> -крезоксифосфазена ($T = 160 \div 300$ К)	320–330	199
Нафталин (нафтил)	Раствор в циклогексане	390	200
	Водный раствор сополимера 2-винилнафталин – малеиновая кислота		
	нормальный эксимер	400	71
	высокоэнергетический эксимер	< 400	71
	Адсорбированный на SiO_2	390	145
	Твердый раствор в силикатном стекле (высокоэнергетический эксимер)	375	150
Антрацен (антрил)	Монокристалл ($T > 400$ К)	~475	47
	Сэнвичевый димер в метилциклогексане ($T = 77$ К)	475	19
	Пленка поли-9-винилантрацена, электрохимически осажденная на электроде SnO_2	500	201
	Раствор антраценофана в метаноле	510	96
	То же в присутствии NaClO_4	570	96
	Антраценофан в кристаллической фазе	580	96
	Раствор 9-метилантрацена в бензоле	~560	200
Пирен (пиренил)	Водный раствор	460	129
	Адсорбированный на SiO_2	470	139
	Раствор в циклогексане	482	200
	Пленки Ленгмюра-Блоджетт		
	нормальный эксимер	470	157
	высокоэнергетический эксимер	420	157
	Монокристалл	460	47
	Расплав ($T = 428 \div 578$ К)	460–450	47
	Расплав (низкоэнергетический эксимер, $T = 448$ К)	~500	47
	Раствор в силикатном стекле		
	нормальный эксимер	475	152
	высокоэнергетический эксимер	450	152
	структурная полоса димеров	380–420	152
	Раствор метил-4-(1-пиренил)бутирата в		
	толуоле	480	202
Фенантрен	метилбензоате	485	202
	полистироле	445	202
	полиметилметакрилате	440	202
	Раствор пиренилзамещенного полипептида в тетрагидрофуране ($T = 210 \div 290$ К)	440–480	203
Карбазол	Раствор в перфторгексане ($T = 200$ К), структурная полоса димеров	330–450	135
	Адсорбированный на Al_2O_3	400	153
Перилен	Поливинилкарбазол		
	нормальный эксимер	420	121
	высокоэнергетический эксимер	380	121
Перилен	Раствор в бензоле	588	200
	Монокристалл	625	52
	Пленки Ленгмюра – Блоджетт		
	эксимер	600	144
	димерная полоса	546	144

играют существенной роли в рассмотренных в предыдущих разделах кинетических процессах. Интерес к ним возник именно в связи с исследованиями двухфотонной ионизации бензола. Энергия стабилизации эксимеров бензола во втором возбужденном состоянии на порядок превышает этот показатель для S_1 -возбужденных комплексов ($1.8 \cdot 10^4$ и $5.9 \cdot 10^2$ Дж/моль соответственно).¹⁶²

Для соединений с пиреновым фрагментом (т.е. с протяженной ароматической системой) четко выражены две конфигурации эксимеров, отличающиеся смещением положением молекул в сэндвичевом комплексе друг относительно друга (вдоль длинных осей на величину половины бензоль-

ного кольца). Эксимеры одного из этих типов образуются в кристаллах, сохраняясь и в жидких растворах.²⁸ Центросимметричная структура эксимера определяет его нулевой общий дипольный момент, и следовательно, запрещенные оптические переходы. Это отражается в различных временах затухания флуоресценции: ~150 нс для центросимметричной модели и 60–70 нс для структуры с неполным перекрытием π -систем ароматических колец.⁹⁰ Такая же система реализуется и в кристаллах α -периленна. Расчеты показали,¹⁹¹ что изолированный эксимер периленна имеет минимум энергии при полном перекрытии циклов, однако такой тип димеров в кристаллах не реализуется.

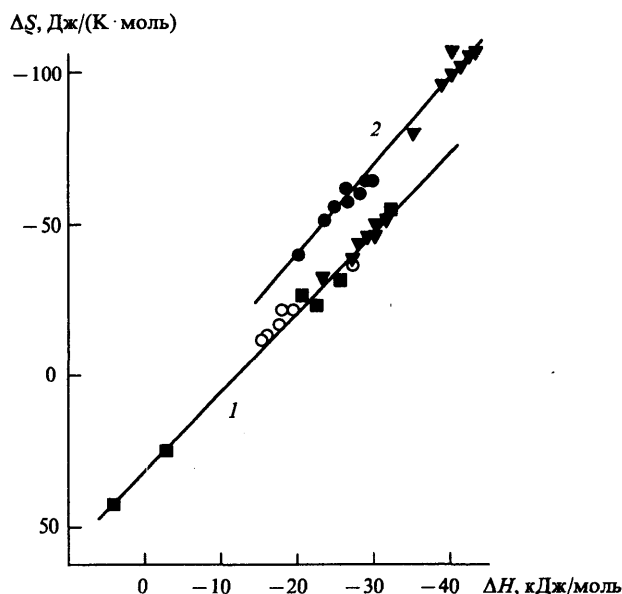


Рис. 10. Зависимость ΔS от ΔH для внутримолекулярных эксимеров некоторых дипиренилалканов в различных растворителях⁹⁰. Данные, отложенные на прямой 1, соответствуют центросимметричным комплексам с полным перекрытием, на прямой 2 – комплексам, со смещенными молекулами (частичное перекрытие)

Малое время затухания *V*- и *Y*-компонент относительно нормального свечения в пирене и α -перилене позволяет относить возникновение этих типов флуоресценции за счет образования слабосвязанных комплексов. Считается, что такие состояния возникают вследствие неполной релаксации молекул в димерах.^{50, 54, 191} По мнению автора статьи,⁵² природа таких центров может быть связана с ассоциацией пар молекул, более удаленных в кристалле друг от друга, чем в случае обсуждавшихся выше димерных пар.

В работе⁹⁰ рассмотрена связь термодинамических параметров и структуры эксимеров. Показано, что зависимости в координатах энтропия – энтальпия ($\Delta S - \Delta H$) у различных эксимерных конфигураций разные (рис. 10). Другой вывод состоит в том, что выигрыш в энтропии может обуславливать образование слабосвязанных комплексов с малой или даже положительной величиной ΔH . Этим объясняется существование слабосвязанных триплетных эксимеров.

Расчеты структур триплетных эксимеров проводились в работах.^{126, 192, 195, 212} Получены противоречивые результаты. Согласно данным исследований,^{126, 192} структура триплетных эксимеров нафталина и антрацена отличается от сэндвичевой. Для пирена структура комплексов обеих мультиплетностей была получена для почти одинаковых несимметричных конфигураций. Для всех рассмотренных молекул строение триплетного состояния почти совпадает со строением соответствующих невозбужденных димеров. Объясняется это тем, что устойчивость триплетной структуры эксимеров обуславливается ван-дер-ваальсовыми силами, так же, как и в невозбужденных димерах. Отличия между синглетным и соответствующим триплетным комплексами определяются главным образом различным вкладом экситонно-резонансного взаимодействия.

Экспериментально геометрические отличия эксимеров различных мультиплетностей продемонстрированы на следующих примерах. Авторами статьи²⁰ были получены сэндвичевые димеры нафталина в метилциклогексановом стекле при 77 К. Флуоресценция таких димеров была эксимероподобной, в то время как фосфоресценция – структурной, соответствующей мономеру нафталина. В другой

работе²¹³ при исследованиях растворов бинафталиновых соединений, напротив, регистрировалась лишь мономерная флуоресценция и триплетное эксимерное свечение; ассоциация синглетных комплексов была затруднена, тогда как образование триплетных комплексов могло происходить и в случае несимметричной конфигурации.

Расчеты геометрии невозбужденных димеров нафталина, антрацена и пирена показали,¹²⁶ что центросимметричная сэндвичевая конформация не дает стабильного основного состояния. Стабильные в основном состоянии димеры бензола, как полагается, могут принимать форму Т-типа (сэндвичевую),^{214, 215} V-типа (карточный домик).²¹⁶ Эти состояния разделены незначительными потенциальными барьерами, поэтому геометрия димеров бензола очень чувствительна к внешним воздействиям.²¹⁷

VIII. Заключение

В данном обзоре мы попытались сконцентрировать внимание на вопросах, не получивших достаточного анализа в научной литературе. В первую очередь это касается условий, в которых возникают разнообразные эксимерные объекты. К сожалению, имеющаяся информация не позволяет более глубоко осветить эту проблему. Получить ощутимые результаты по соотношению спектроскопических проявлений эксимерных центров с их структурой невозможно без проведения точных расчетов геометрии комплексов. Такие расчеты не выполнены и до настоящего времени. Между тем шаги в этом направлении позволили бы получить более тонкий инструмент в области уже традиционных исследований (кинетики и структуры среды) с использованием эксимерообразующих флуоресцирующих зондов.

Другая назревшая проблема обусловлена неудачным определением эксимеров, принятым в литературе.² В частности, можно указать на отсутствие четких критериев отнесения флуоресценции к эксимерному либо димерному типу. Тем не менее это не является принципиальным вопросом. Имеются примеры рассмотрения димеров и эксимеров с общей позиции (т.е. когда не учитывают различия между ними).^{46, 218} Однако часто упрощенное восприятие эксимеров с позиций несколько идеализированной схемы 1 затрудняет понимание сущности явления. Внимание на это обращалось и ранее. Например, в работе¹²⁴ сформулированы два определения эксимеров: кинетическое и спектроскопическое. Первое отражает динамический аспект образования возбужденных комплексов, второе предполагает сходство флуоресцентных признаков эксимерных и димерных центров. Следует отметить, что и второй подход носит ограниченный характер, например, низкотемпературная флуоресценция кристаллического пирена (см. рис. 1), несмотря на разрешенную колебательную структуру, является эксимерной, если исходить из того, что первоначально возбуждение локализовано в свободно-экситонном состоянии (т.е. на мономере). На наш взгляд, эксимерами следует считать соответственно возбужденные ассоциаты, стабилизированные резонансным взаимодействием, независимо от природы их основного состояния.

Литература

1. B.Stevens, E.Hutton. *Nature*, **186**, 1045 (1960)
2. J.B.Birks. *Mol. Photochem.*, **1**, 157 (1969)
3. Е.И.Капинос. *Фотофизика молекулярных комплексов*. Научовадумка, Киев, 1988
4. A.G.E.Laufer, H.Dreeskamp, K.A.Zachariasse. *Chem. Phys. Lett.*, **121**, 523 (1985)
5. В.М.Смирнов. *Успехи физ. наук*, **139**, 52 (1983)
6. T.Forster, K.Kasper. *Z. Phys. Chem.*, **1**, 275 (1954)
7. T.Forster, K.Kasper. *Z. Electrochem.*, **59**, 976 (1955)
8. V.M.Miskowski, V.M.Houlding. *Inorg. Chem.*, **28**, 1529 (1989)

9. H.Kunkely, A.Vogler. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5625 (1990)
10. R.Andriessen, N.Boens, M.Amelot, F.C.De Schryver. *J. Phys. Chem.*, **95**, 2047 (1991)
11. Д.Гиллет. *Фотофизика и фотохимия полимеров. Введение в изучение фотопроцессов в макромолекулах*. Мир, Москва, 1988
12. Н.Н.Барашков, О.А.Гундер. *Флуоресцирующие полимеры*. Химия, Москва, 1987
13. L.L.Kosbar, S.W.J.Kuan, C.W.Frank, R.F.W.Pease. *ASC Symp.*, **381**, 95 (1989)
14. L.Bokobza. *Prog. Polim. Sci.*, **15**, 337 (1990)
15. S.N.Semerak, C.W.Frank. *Adv. Polym. Sci.*, **54**, 31 (1983)
16. Ю.А.Владимиров, Г.Е.Добрецов. *Флуоресцирующие зонды в исследованиях биологических мембран и липопротеинов*. Наука, Москва, 1980
17. Г.Е.Добрецов. *Флуоресцирующие зонды в исследовании клеток, мембран и липопротеинов*. Наука, Москва, 1989
18. Н.Н.Барашков, Т.В.Сахно. *Оптически прозрачные полимеры и материалы на их основе*. Химия, Москва, 1992
19. E.A.Chandross, J.Ferguson. *J. Chem. Phys.*, **45**, 3554 (1966)
20. E.A.Chandross, C.J.Dempster. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 704 (1970)
21. F.Dupuy, M.Martinnaud, G.Nouchi, J.-M.Turlet. *J. Chem. Phys.*, **69**, 614 (1972)
22. A.Ueno, F.Morivaki, T.Osa, F.Hamada, K.Murai. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4323 (1988)
23. A.Ueno, I.Suzuki, T.Osa. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 6391 (1989)
24. A.Ueno, I.Suzuki, T.Osa. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1373 (1988)
25. A.Ueno, I.Suzuki, T.Osa. *Anal. Chem.*, **62**, 2461 (1990)
26. F.Hamada, K.Murai, A.Ueno, I.Suzuki, T.Osa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3758 (1988)
27. С.Паркер. *Фотолуминесценция растворов*. Мир, Москва, 1972
28. J.B.Birks. *Photophysics of Aromatic Molecules*. Wiley, New York, 1970
29. W.Klopffer. In *Organic Molecular Photochemistry. V.1.* (Ed. J.B.Birks). London, Wiley, 1973. P.1
30. *The exciplex* (Eds. M.Gordon, W.R.Ware). Akad. Press, New York, 1975
31. D.Phillips. *Brit. Polym. J.*, **19**, 135 (1987)
32. D.I.S.Birh, R.E.Imhof, A.Dutch. *J. Lumin.*, **31/32**, 703 (1984)
33. M.Okazaki, Y.Tai, K.Nunome, K.Toriyama. *Chem. Phys. Lett.*, **171**, 537 (1990)
34. F.Lopes-Arbeloa, R.Goedeweeck, F.C.De Schryver. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **42**, 133 (1988)
35. F.Lopes-Arbeloa, R.Andriessen, F.C.De Schryver. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **45**, 295 (1988)
36. J.Keizer. *Chem. Rev.*, **87**, 167 (1987)
37. J.M.G.Martinho, M.Campos, M.A.Winnik. *Macromolecules*, **22**, 322 (1989)
38. K.Sienicki, G.Durocher. *J. Chem. Phys.*, **94**, 6590 (1991)
39. R.Xu, M.A.Winnik. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **57**, 351 (1991)
40. M.N.Berberan-Santos, J.M.G.Martinho. *Chem. Phys. Lett.*, **178**, 1 (1991)
41. M.N.Berberan-Santos, J.P.Pinheiro, J.P.Farinha, J.M.G.Martinho. *J. Lumin.*, **48/49**, 456 (1991)
42. J.Vogelsang, M.Hauser. *Ber. Bun. Phys. Chem.*, **94**, 1326 (1990)
43. M.Okamoto, M.Sasaki. *J. Phys. Chem.*, **95**, 6548 (1991)
44. Н.Л.Векшин. *Перенос возбуждения в макромолекулах. Итоги науки и техники. Сер. Радиационная химия. Фотохимия. Т. 7*. ВИНТИ, Москва, 1989
45. Н.Л.Векшин. *Дробный перенос энергии в эксимерах и эксиплексах*. Препринт НЦБИ АН СССР, Пушкино, 1989
46. М.Поуп, Ч.Свенберг. *Электронные процессы в органических кристаллах. Т. 1*. Мир, Москва, 1985
47. R.Nariguchi, N.Iwasaki, Y.Maruyama. *J. Phys. Chem.*, **91**, 5135 (1987)
48. Э.А.Силяныш, М.В.Курик, В.Чапек. *Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах*. Зинатне, Рига, 1988
49. D.Fischer, G.Haukendorf, W.Klopffer. *Z. Naturforsch.*, **A28**, 973 (1973)
50. H.Port, R.Seyfang, H.C.Wolf. *J. Phys. Paris*, **46**, 391 (1985)
51. K.Mizuno, A.Matsui. *J. Lumin.*, **38**, 323 (1987)
52. H.Sumii. *Chem. Phys.*, **130**, 433 (1989)
53. A.Matsui, K.Mizuno, N.Tamai, T.Yamasaki. *Chem. Phys.*, **113**, 111 (1987)
54. B.Walker, H.Port, H.C.Wolf. *Chem. Phys.*, **92**, 177 (1985)
55. A.Matsui, T.Ohno, K.Mizuno, T.Yokoyama, M.Kobayashi. *Chem. Phys.*, **111**, 121 (1987)
56. D.Coulter, U.Miskowski, A.Gupta. *Polym. Prepr.*, **30**, 372 (1990)
57. G.H.Fredrickson, H.C.Andersen, C.W.Frank. *Macromolecules*, **17**, 54 (1984)
58. M.D.Ediger, M.D.Fayer. *Macromolecules*, **16**, 1839 (1983)
59. G.H.Fredrickson, C.W.Frank. *Macromolecules*, **16**, 572 (1983)
60. K.Sienicki, W.L.Mattice. *Macromolecules*, **22**, 2854 (1989)
61. K.Sienicki. *Macromolecules*, **23**, 5025 (1990)
62. K.A.Peterson, M.D.Fayer. *J. Chem. Phys.*, **85**, 4702 (1986)
63. R.Gelles, C.W.Frank. *Macromolecules*, **15**, 547 (1982)
64. W.C.Tao, C.W.Frank. *Macromolecules*, **23**, 3275 (1990)
65. K.-D.Rockwitz, H.Bessler. *Chem. Phys.*, **70**, 307 (1982)
66. G.Peter, H.Bessler, W.Schrof, H.Port. *Macromolecules*, **94**, 445 (1985)
67. J.R.Mac Callum, L.Rudkin. *Nature.*, **266**, 338 (1977)
68. J.R.Mac Callum. *Eur. Polym. J.*, **17**, 209 (1980)
69. M.D.Major, J.M.Torkelson. *Macromolecules*, **19**, 2801 (1986)
70. H.Itagaki, K.Horie, I.Mita, M.Washio, S.Tagawa, Y.Tabata, H.Sato, Y.Tanaka. *Macromolecules*, **20**, 2774 (1987)
71. I.Morishima, H.S.Lim, S.Nosakura, J.L.Sturtevant. *Macromolecules*, **22**, 1148 (1989)
72. D.K.Chakraborty, K.D.Heitzhaus, F.J.Hamilton, H.J.Harwood, W.L.Mattice. *Macromolecules*, **24**, 75 (1991)
73. S.Ito, K.Takami, Y.Tsujii, M.Yamamoto. *Macromolecules*, **23**, 2666 (1990)
74. F.Mendicuti, B.Patel, R.Kulkarni, W.L.Mattice. *Macromolecules*, **23**, 2560 (1990)
75. F.Evers, K.Kobz, R.Memming, D.R.Terrell. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5988 (1983)
76. F.C.De Schryver, P.Collart, J.Vandendriessche, R.Goedeweeck, A.M.Swinnen, M.Van der Auweraer. *Acc. Chem. Res.*, **20**, 159 (1987)
77. M.A.Winnik. *Acc. Chem. Res.*, **18**, 73 (1985)
78. W.L.Mattice. *Polym. Prepr.*, **31**, 706 (1990)
79. F.Mendicuti, V.N.Viswanadhan, W.L.Mattice. *Polymer*, **29**, 875 (1988)
80. F.Mendicuti, B.Patel, V.N.Viswanadhan, W.L.Mattice. *Polymer*, **29**, 1669 (1988)
81. F.Mendicuti, B.Patel, D.M.Woldeck, W.L.Mattice. *Polymer*, **30**, 1680 (1989)
82. D.Sarazin, J.Gan, J.Francois. *Polym. Bull.*, **19**, 311 (1988)
83. I.Bahar, W.L.Mattice. *J. Chem. Phys.*, **90**, 6775 (1989)
84. S.Blonski, K.Sienicki. *Macromolecules*, **19**, 2936 (1986)
85. S.Blonski, K.Sienicki, A.Herman. *Macromolecules*, **20**, 329 (1987)
86. C.S.Reramayor, M.R.Gomes-Anton, B.Colafote. *Macromolecules*, **24**, 3328 (1991)
87. P.Collart, S.Toppet, Q.F.Zhou, N.Boens, F.C.De Schryver. *Macromolecules*, **18**, 1026 (1985)
88. C.Salom, M.R.Gomes-Anton, A.Horta, I.Hernandez-Fuentes, I.F.Pierola. *Macromolecules*, **20**, 1627 (1987)
89. D.A.Holden, A.Safarzadeh-Amiri, C.P.Sloan, P.Martin. *Macromolecules*, **22**, 315 (1989)
90. K.A.Zachariasse, G.Duveneck. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3790 (1987)
91. F.Mendicuti, B.Patel, W.L.Mattice. *Polymer*, **31**, 453 (1990)
92. F.C.De Schryver, P.Goedeweeck, P.Collart, J.Vandendriessche. *Polym. Prepr.*, **30**, 320 (1990)
93. K.Hara, S.Akimoto, H.Suzuki. *Chem. Phys. Lett.*, **175**, 493 (1990)
94. F.Hirayama. *J. Chem. Phys.*, **42**, 3163 (1965)
95. F.C.De Schryver, N.Boens, J.Put. *Adv. Photochem.*, **10**, 359 (1977)
96. J.Hinschberger, J.-P.Desvergne, H.Bouas-Lourent, P.Marsau. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 993 (1990)
97. K.A.Zachariasse, G.Duveneck, W.Kuhnle. *Chem. Phys. Lett.*, **113**, 337 (1985)
98. H.A.Staab, N.Riegler, F.Diederich, C.Krieger, D.Schweitzer. *Chem. Ber.*, **117**, 246 (1984)
99. G.D.Scholes, K.P.Ghiggino, G.J.Wilson. *Chem. Phys.*, **155**, 127 (1991)
100. M.A.Fox, P.F.Britt. *Macromolecules*, **23**, 4533 (1990)
101. M.A.Fox, P.F.Britt. *J. Phys. Chem.*, **94**, 6351 (1990)
102. Н.Н.Барашков. *Успехи химии*, **54**, 1175 (1985)

103. K.Kimura, H.Ohno, K.Marikawa, Y.Hiramatsu, Y.Odaira. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 2169 (1982)
104. А.С.Черкасов. *Труды ГОИ*, **52**, 3 (1983)
105. L.Alexandru, A.S.Somersall. *J. Polym. Sci.*, **15**, 2013 (1977)
106. D.Phillips, A.J.Roberts, J.Soutar. *Eur. Polym. J.*, **17**, 101 (1981)
107. C.Cuniberti, A.Perico. *Eur. Polym. J.*, **16**, 887 (1980)
108. D.Ng, J.E.Guillet. *Macromolecules*, **14**, 405 (1980)
109. F.C.De Schryver, K.Demayer, M.Van der Auweraer, E.Quanten. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **366**, 93 (1981)
110. S.E.Webber, P.E.Avots-Avotins, M.Deumie. *Macromolecules*, **14**, 105 (1981)
111. A.J.Roberts, C.G.Cureton, D.Phillips. *Chem. Phys. Lett.*, **72**, 554 (1980)
112. J.R.Mac Callum. *Eur. Polym. J.*, **17**, 797 (1981)
113. S.Tagawa, M.Washio, Y.Tabata. *Chem. Phys. Lett.*, **68**, 276 (1979)
114. A.Itaya, K.Okamoto, H.Masuhara, N.Ikeda, N.Mataga, V.Kusabayashis. *Macromolecules*, **15**, 1213 (1982)
115. H.F.Kauffmann, W.-D.Weixelbaumer, J.Burbaumer, B.Mollay. *Polym. Prepr.*, **30**, 364 (1990)
116. H.Itagaki, K.Horie, J.Mita. *Macromolecules*, **16**, 1395 (1983)
117. В.Б.Битеман, О.А.Гундер, В.Г.Сенчишин. *Журн. прикл. спектроскопии*, **28**, 823 (1978)
118. K.Sienicki, M.A.Winnik. *J. Chem. Phys.*, **87**, 3922 (1987)
119. M.F.Kauffman, B.Mollay, W.-D.Weixelbaumer, J.Burbaumer, M.Riegler, E.Meisterhofer, F.R.Ausseneegg. *J. Chem. Phys.*, **85**, 3566 (1986)
120. K.Sienicki, C.Bojarski. *Macromolecules*, **18**, 2714 (1985)
121. A.Itaya, M.Sakai, H.Masuhara. *Chem. Phys. Lett.*, **138**, 231 (1987)
122. Y.Utena, H.Yajima, T.Tadahiro, T.Handa. *Eur. Polym. J.*, **23**, 643 (1987)
123. Ю.С.Бараш. *Силы Ван-дер-Ваальса*. Наука, Москва, 1988
124. B.Nickel, M.F.R.Prieto. *Z. Phys. Chem. N. F.*, **150**, 31 (1986)
125. A.Warshel, E.Huler. *Chem. Phys.*, **6**, 463 (1974)
126. E.J.Padma Malar, A.K.Chandra. *Indian J. Chem. A.*, **19**, 283 (1980)
127. А.И.Китайгородский. *Молекулярные кристаллы*. Наука, Москва, 1971
128. J.F.Brennecke, D.L.Tamasko. *J. Phys. Chem.*, **94**, 7692 (1990)
129. N.L.Vekshin. *Studia Biophysica*, **106**, 69 (1985)
130. F.M.Winnik. *Macromolecules*, **23**, 233 (1990)
131. N.J.Turro, K.S.Arora. *Polymer*, **27**, 783 (1986)
132. H.T.Oyama, W.T.Tang, C.W.Frank. *Macromolecules*, **20**, 474 (1987)
133. W.G.Herkstroeter, P.A.Martic, S.E.Hartmant, J.L.R.Williams, S.Farid. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2473 (1983)
134. H.T.Oyama, W.T.Tang, C.W.Franc. *Macromolecules*, **20**, 1839 (1987)
135. B.Nickel, M.F.R.Prieto. *Ber. Bun. Phys. Chem.*, **92**, 1493 (1988)
136. G.Vitukhnovsky, M.J.Sluch, J.G.Warren, M.C.Petty. *Chem. Phys. Lett.*, **184**, 235 (1991)
137. N.Iwasaki, R.Horiguchi, Y.Maruyama. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2409 (1985)
138. А.И.Оглоблина. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. МГПИ, Москва, 1978
139. T.Fujii, E.Shimizu, S.Suzuki. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **84**, 4387 (1988)
140. W.Mooney, P.Brown, J.Russell, S.Costa, L.Pedersen, D.Whitten. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5659 (1984)
141. W.Mooney, D.Wkitten. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5712 (1986)
142. G.Biesmans, G.Verbeek, B.Verschuere, M.Van der Auweraer, F.C.De Schryver. *Thin Solid Films*, **142**, 127 (1989)
143. G.Warren, J.P.Cresswell, M.C.Petty. *Thin Solid Films*, **179**, 515 (1989)
144. A.G.Vitukhnovsky, M.J.Sluch, J.G.Warren, M.C.Petty. *Chem. Phys. Lett.*, **173**, 425 (1990)
145. K.Hara, P.de Mayo, W.R.Ware, A.S.Weedon, G.S.Wong, K.S.Wu. *Chem. Phys. Lett.*, **69**, 105 (1980)
146. C.Trancis, J.Lin, L.A.Singer. *Chem. Phys. Lett.*, **94**, 162 (1983)
147. О.А.Хахель, Р.Н.Нурмухаметов, В.В.Некрасов, Т.В.Сахно, Н.Н.Барашков, Т.М.Муравьева. *Журн. прикл. спектроскопии*, **55**, 503 (1991)
148. О.А.Хахель, Р.Н.Нурмухаметов, Т.В.Сахно, С.А.Серов, Н.Н.Барашков, Т.М.Муравьева. *Журн. физ. химии*, **66**, 2639 (1992)
149. P.Avis, G.Porter. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **70**, 1057 (1974)
150. T.Yamanaka, Y.Takahashi, K.Uchida. *Chem. Phys. Lett.*, **172**, 405 (1990)
151. T.Matsui, N.Usuki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 3516 (1990)
152. T.Yamanaka, Y.Takahashi, T.Kitamura, R.Uchida. *J. Lumin.*, **48/49**, 265 (1991)
153. D.R.Haynes, K.R.Helwig, N.J.Tro, S.M.George. *J. Chem. Phys.*, **93**, 2836 (1990)
154. N.J.Tro, A.M.Nishimura, S.M.George. *J. Chem. Phys.*, **93**, 3276 (1989)
155. T.Yamazaki, N.Tamai, I.Yamazaki. *Chem. Phys. Lett.*, **124**, 326 (1986)
156. T.Yamazaki, N.Tamai, I.Yamazaki. *J. Chem. Phys.*, **91**, 3572 (1987)
157. S.Ohmori, S.Ito, M.Yamamoto. *Macromolecules*, **23**, 4047 (1990)
158. R.Subramanian, L.K.Patterson. *J. Chem. Phys.*, **109**, 1202 (1985)
159. P.K.J.Kinnunen, A.P.Tulkki, R.C.Ahuja, D.Mobius. *Thin Solid Films*, **132**, 193 (1985)
160. M.Itoh, Y.Morita. *Chem. Phys.*, **92**, 5693 (1988)
161. H.Saigusa, E.C.Lim. *J. Phys. Chem.*, **95**, 2364 (1991)
162. H.Shinohara, N.Nishi. *Chem. Phys.*, **129**, 149 (1989)
163. M.Itoh, M.Takamatsu. *Chem. Phys. Lett.*, **170**, 396 (1990)
164. H.Saigusa, M.Itoh, M.Baba, J.Hanazaki. *J. Chem. Phys.*, **86**, 2528 (1987)
165. M.Itoh, A.Hayashi. *J. Phys. Chem.*, **93**, 7789 (1989)
166. V.C.Anderson, B.B.Craig, R.G.Weiss. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2972 (1982)
167. N.Tamai, I.Yamazaki, H.Masuhara, N.Mataga. *Chem. Phys. Lett.*, **104**, 485 (1984)
168. M.Sisido, X.-F.Wang, K.Kawaqushi, Y.Yamanishi. *J. Phys. Chem.*, **92**, 4797 (1988)
169. P.Reyners, H.Dreeskamp, W.Kuhnle, A.K.Zachariasse. *J. Phys. Chem.*, **91**, 3982 (1987)
170. T.Ikeda, S.Kurihara, S.Tazuke. *J. Phys. Chem.*, **94**, 6550 (1990)
171. T.Takemura, M.Aikawa, H.Baba. *J. Lumin.*, **12/13**, 819 (1976)
172. T.Takemura, M.Aikawa, H.Baba, Y.Shindo. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2205 (1976)
173. E.C.Lim. *Acc. Chem. Res.*, **20**, 8 (1987)
174. G.Castro, R.M.Hochstrasser. *J. Chem. Phys.*, **45**, 4352 (1966)
175. O.L.G.Gijzeman, J.Langelaar, J.D.W.Van Voorst. *Chem. Phys. Lett.*, **5**, 269 (1970)
176. O.L.G.Gijzeman, J.Langelaar, J.D.W.Van Voorst. *Chem. Phys. Lett.*, **11**, 526 (1971)
177. E.C.Lim, S.K.Chakraborti. *Mol. Phys.*, **13**, 293 (1967)
178. G.A.George, G.C.Morris. *Mol. Cryst. Liquid. Cryst.*, **10**, 187 (1970)
179. J.Langelaar, R.P.H.Rettschick, A.M.F.Lambooy. *Chem. Phys. Lett.*, **1**, 609 (1969)
180. R.D.Burkhart, N.-I.Ihon, S.Boileau. *Macromolecules*, **24**, 6310 (1991)
181. W.Klopffer, D.Fischer. *J. Polym. Sci. Symp.*, **40**, 43 (1973)
182. W.Klopffer, D.Fischer, G.Naundorf. *Macromolecules*, **10**, 450 (1977)
183. C.-H.Tung, Y.-M.Wang. *Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1891 (1989)
184. N.Kim, S.E.Webber. *Macromolecules*, **13**, 1233 (1980)
185. D.K.Chacrabarty, R.D.Burkhart. *J. Phys. Chem.*, **93**, 4797 (1989)
186. L.Flamigui, N.Camaioni, P.Bortolus, F.Minto, M.Gleria. *Macromolecules*, **95**, 971 (1991)
187. N.F.Pasch, S.E.Webber. *Chem. Phys.*, **16**, 361 (1976)
188. J.Hertzberg, B.Nickel. *Chem. Phys.*, **132**, 235 (1989)
189. C.Bohne, E.B.Abuin, J.C.Scaiano. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4226 (1990)
190. A.S.Ghosh, D.Gupta, S.Basu. *J. Photochem.*, **4**, 227 (1975)
191. M.D.Cohen, R.Haberkorn, E.Huler, Z.Ludmer, M.E.Michel-Beyerle, D.Rabinovich, R.Sharon, A.Warshel, V.Yakhot. *Chem. Phys.*, **27**, 211 (1978)
192. E.I.Padma Malar, A.K.Chandra. *Teor. Chim. Acta.*, **55**, 153 (1980)
193. T.Azumi, H.Azumi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 1829 (1966)
194. T.Azumi, H.Azumi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 2317 (1966)
195. B.S.Subhinda, A.K.Chandra. *Mol. Phys.*, **30**, 319 (1975)
196. С.Г.Семенов, Ю.Ф.Сиголаев. *Вестник Ленингр. у-та*, **2**, 106 (1991)
197. Т.В.Иванова, Г.А.Моксева, Б.Я.Свешников. *Оптика и спектроскопия*, **2**, 568 (1962)
198. L.Bokobza, B.Jasse, L.Monnerie. *Eur. Polym. J.*, **13**, 921 (1977)
199. A.S.Yeung, C.W.Frank, R.E.Singler. *Polymer*, **31**, 1092 (1990)

200. J.B.Birks, L.G.Christophorou. *Proc. Roy. Soc. London. A.*, **277**, 571 (1963)
201. P.V.Kamat. *Anal. Chem.*, **59**, 1636 (1987)
202. S.Farid, P.A.Matric, R.S.Daly, D.R.Thompson, D.P.Specht, S.E.Hartman, J.L.R.Williams. *Pure Appl. Chem.*, **51**, 241 (1979)
203. J.Inai, M.Sisido, J.Imanishi. *J. Phys. Chem.*, **94**, 8365 (1990)
204. E.A.Chandross, C.J.Dempster. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3586 (1970)
205. R.Goedeweck, F.C.De Schryver. *Photochem. Photobiol.*, **39**, 515 (1984)
206. R.Goedeweck, M.Van der Auweraer, F.C.De Schryver. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2334 (1985)
207. J.P.Riehl, F.S.Richardson. *Chem. Rev.*, **86**, 1 (1986)
208. M.Sisido, S.Egusa, A.Okamoto, Y.Ymanishi. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3351 (1983)
209. Y.Inai, M.Sisido, Y.Imanishi. *J. Phys. Chem.*, **94**, 2734 (1990)
210. K.Kano, H.Matsumoto, Y.Yoshimura, S.Hoshimoto. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 204 (1988)
211. E.M.S.Castanheira, J.M.G.Martinho. *Chem. Phys. Lett.*, **185**, 319 (1991)
212. A.K.Chandra, E.C.Lim. *Chem. Phys. Lett.*, **45**, 79 (1977)
213. P.C.Subudhi, E.C.Lim. *Chem. Phys. Lett.*, **44**, 479 (1976)
214. K.H.Fung, H.L.Seizie, E.W.Schlag. *J. Phys. Chem.*, **87**, 5113 (1983)
215. K.S.Law, M.Schauer, E.R.Bernstein. *J. Chem. Phys.*, **81**, 4871 (1984)
216. K.O.Bornsen, H.L.Selzle, E.W.Schlag. *J. Chem. Phys.*, **85**, 1726 (1986)
217. B.W.Van de Waal. *Chem. Phys. Lett.*, **123**, 69 (1986)
218. В.И.Южиков. *Успехи химии*, **48**, 2007 (1979)

EXIMERS OF ORGANIC MOLECULES

N.N.Barashkov, T.V.Sakhno, R.N.Nurmukhametov, O.A.Khakhel'

Chemical Scientific-Technological Association «CHEMPROGRESS»
10 Obukha St., 103106 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)975-2450

L.Ya.Karpov Physicochemical Institute

10 Obukha St., 103106 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)975-2450

Poltava Cooperative Institute

3 Koval St., 314601 Poltava, Ukraine, Fax (05322)79-160

Review of works related to the research of eximers in organic system has been done. The processes causing eximer emission investigated. The examples of eximerlike dimers emission were also described. The connection between the structure of complexes and their fluorescence properties was demonstrated.

Bibliography – 218 references.

Received January 10, 1993