

УДК 543.42

**АГРЕГАЦИЯ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ
НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ**

© 1992 г. Южаков В.И.

В обзоре рассмотрены и обобщены основные результаты выполненных за последние годы работ по молекулярной агрегации органических красителей и пигментов в растворах. Основное внимание уделено влиянию ассоциации на фотоэнергетику молекул красителей. Кратко рассмотрены теоретические исследования спектрально-люминесцентных характеристик молекулярных агрегатов. Изложены работы по изучению анизотропии поглощения и излучения ассоциатов. Дан критический анализ исследований по концентрационной деполаризации и концентрационному тушению флуоресценции растворов красителей. Приводятся результаты работ по смешанной ассоциации молекул красителей и ее влиянию на генерационные характеристики растворов. Рассмотрены физико-химические условия, влияющие на эффективность ассоционного процесса.

Библиография – 251 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1114
II. Теоретическое исследование	1115
III. Фотоэнергетика и структура ассоциатов	1117
IV. Полиметиновые красители	1124
V. Смешанная ассоциация	1126
VI. Поляризационные исследования	1128
VII. Концентрационная деполаризация и тушение люминесценции	1130
VIII. Ассоциация и генерационные свойства растворов, влияние на эффективность ассоциации	1133

I. ВВЕДЕНИЕ

Широкое использование органических красителей в науке и технике стимулирует научные исследования фотофизических и фотохимических свойств их молекул. Вследствие того, что красители чаще всего используются в жидких и твердых растворах, где их спектрально-люминесцентные характеристики осложняются межмолекулярными взаимодействиями, важное значение приобретают исследования ассоциированных молекулярных форм таких соединений. Можно указать несколько аспектов, обуславливающих интерес к молекулярной ассоциации. Это прежде всего необходимость создания непротиворечивой теории жидкости и растворов. Изучение фотоэнергетики растворов красителей всегда требует знания спектрально-люминесцентных характеристик агрегатов их молекул, чтобы выделить в чистом виде оптические проявления различных межмолекулярных взаимодействий, которые зачастую сложны и многообразны. Нельзя переоценить значение исследований по молекулярной ассоциации для изучения и моделирования биологических процессов на молекулярном уровне, так как здесь молекулы как реакционные центры чаще всего выступают в ассоциированном виде.

Использование растворов красителей в качестве генерирующих сред в лазерах

обуславливает интерес к таким вопросам, как влияние растворителей и различных добавок на развитие молекулярной ассоциации, которая отрицательно сказывается на эффективности генерации. Применение растворов красителей в квантовой электронике в качестве пассивных модуляторов, оптических фильтров, затворов и т.п., когда необходимо значительное поглощение при отсутствии люминесценции, обуславливает дополнительный интерес к их ассоциированным молекулярным формам. При этом значительно отличающиеся спектрально-люминесцентные свойства ассоциированных молекул красителей от свойств мономерных форм могут служить фактором, расширяющим их применение в этой области. Идея преобразования элементной базы электроники на молекулярный уровень значительно расширит исследования по проблеме молекулярных агрегатов красителей, которая, таким образом, оказывается связанной с рядом фундаментальных направлений. Так как ассоциация молекул красителей, как правило, приводит к тушению люминесценции, необходимо знание физико-химических факторов, вызывающих ассоциацию или снижающих ее эффективность. Люминесцирующие же ассоциаты могут использоваться в концентраторах световой энергии, для чего необходимы условия для усиления ассоциационного процесса. Практически какой бы аспект изучения или использования красителей ни взять (исследование разного рода релаксаций, пленок Лэнгмюра-Блоджетт, мицеллярных систем и т.п.) встает вопрос о молекулярной ассоциации и ее спектрально-люминесцентных проявлениях. Именно поэтому число работ, посвященных ассоциации молекул красителей и ее спектроскопическому изучению, непрерывно расширяется. Обзор, посвященный этой проблеме [1], уже не отражает современного состояния исследований в этой области. Развитие спектроскопической техники, использование квантовохимических методов моделирования, позволило получить ряд новых спектрально-люминесцентных эффектов, возникающих при димеризации молекул органических красителей и пигментов. Обзор составлен по работам, вышедшим за последние 15 лет.

II. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Спектрально-люминесцентные свойства молекул органических соединений в агрегатах являются результатом их коллективного взаимодействия и обусловлены изменением при ассоциации сил осцилляторов для оптических переходов, правил отбора, проявлением электронно-колебательных взаимодействий. Они заключаются в расщеплении спектральных полос, в смещении электронных спектров, в изменении интенсивности и анизотропии поглощения и испускания, молекулярных колебательных частот, в появлении новых колебательных переходов.

В теоретическом аспекте многие из этих вопросов пока не решены даже в общем плане, поэтому интерес к теоретическому описанию оптических спектров молекулярных агрегатов (поглощения, люминесценции, кругового дихроизма) не ослабевает, и основное внимание уделяется эффектам вибронного взаимодействия [2]. Наиболее результативными направлениями теоретического исследования молекулярных агрегатов являются: 1) классическая теория поляризуемости связанных осцилляторов; 2) рассмотрение экситон-фононного взаимодействия как стохастического, зависящего от времени потенциала; 3) численный расчет положений линий и интенсивностей из простой микроскопической модели; 4) применение правила сумм как теоремы моментов для вибронной полосы.

Однако количественное применение теоретических методов к реальным системам остается проблематичным, и расчеты оптических характеристик ассоциатов проводятся только для упорядоченных структур, например типа сэндвичей.

Наиболее существенные результаты получены с использованием теории экситонов. С помощью модели некогерентного экситонного рассеяния [3] предсказана форма полос поглощения молекулярных димеров. Гамильтониан димера представляется в виде суммы гамильтонианов мономеров и оператора межмолекулярного взаимодействия, матричные элементы которых представлены в базисе собственных волновых функций мономеров. Таким образом рассчитаны уровни энергии и матричные элемен-

ты дипольного момента димера, через которые выражен коэффициент и получены формы контуров поглощения димера при различных значениях энергии взаимодействия молекул. Форма спектра поглощения димера зависит от соотношения между ядерной релаксацией и энергией обмена между мономерами. В качестве примера рассчитан спектр поглощения димеров 9-хлорантрацена, который оказался близким к экспериментальному.

Учет экситонных эффектов, электрон-фононного взаимодействия и локальной неупорядоченности молекул люминофоров позволил вычислить форму отдельных переходов вибронных спектров молекулярных агрегатов [4]. При этом наилучшее согласие расчета с экспериментом для псевдоцианина получено в предположении, что агрегаты содержат 11 молекул, расположенных в виде спирали.

Эти же авторы предложили метод расчета формы электронных спектров поглощения агрегатов, позволяющий отдельно описать колебательную структуру и неоднородное уширение [5]. Применимость метода продемонстрирована для *J*-агрегатов 1,1-диэтил-N, N'-изоцианинхлорида в воде; получено, что агрегат состоит из шести мономеров.

Новый подход к расчету оптических свойств молекулярных агрегатов основан на учете неоднородного спектрального уширения, обусловленного неэквивалентностью окружения молекул люминофора молекулами среды [6]. Рассматривается ансамбль химически идентичных агрегатов в изотропной среде (жидкость, стекло и т.п.), в которой необходимо принимать во внимание распределение неэквивалентных состояний и усреднять форму спектральных линий по этому распределению. Функциональная форма гамильтониана, соответствующая каждой системе, однородная, но величина параметра может отличаться от системы к системе. В этой модели среда характеризуется колебаниями (модами), которые по взаимодействию с агрегатами делятся на сильные и слабые. Сильные моды рассматриваются как обычное экситон-фононное взаимодействие, а слабые обуславливают статистическую неоднородность. Гамильтониан конструируется следующим образом:

$$H = \sum_i \epsilon_i A_i^+ A_i + \sum_n \omega_n B_n^+ B_n + \\ + \sum_j \sum_i \sum_n g_{ij}^n \omega_n (B_n + B_n^+) A_i^+ A_j,$$

где ϵ_i – уровни электронной энергии агрегата, A и B – операторы экситон-фононного образования и аннигиляции, g_{ij}^n – параметр экситон-фононной связи для отдельной моды при переходе между уровнями i и j . В последних двух членах группируются колебательные моды ω_n растворителя и молекул. Неоднородные локальные возмущения какого-либо из параметров (ϵ , ω , g) могут отличаться для разных частиц ансамбля, но предполагается, что в течение времени поглощения фотона параметры постоянны. Расчеты показали, что даже в случае простых систем из мономерного спектра могут быть получены совершенно различные димерные спектры (в зависимости от вибронного и неоднородного вклада в ширину линии и варьирования какого-либо параметра). Возможность применения этих теоретических результатов к реальным молекулярным системам, в которых не разрешены отдельные вибронные линии, обсуждена в [7], где получены аналитические выражения для формы полос поглощения и кругового дихроизма димера.

Рассмотрение экситон-ядерных взаимодействий в агрегатах показало [8, 9], что такие взаимодействия преобладают в реальных димерах. Параметры, используемые в этом случае, получены путем подгонки теоретических спектров к экспериментальным, которыми служили спектры растворов ксантеновых красителей (родамин В, пиронины В и Y).

В [10] исследованы димеры эозина Y, видимый спектр поглощения мономеров которого относится к одному электронному переходу, но объединяет несколько различных

колебательных полос. Поэтому спектры димеров рассматриваются как результат их экситонного взаимодействия между вибранными уровнями. Указаны трудности с интерпретацией экспериментальных спектров, приведенной в [11], и предложено приближение для анализа спектров димеров, являющееся дальнейшим развитием экситонной теории. Предложено [10] рассматривать такие спектры на основе экситонных взаимодействий между вибранными состояниями.

Анализ электронных переходов между расщепленными компонентами электронно-возбужденных димеров выполнен методом теории возмущений [12]. Показано, что для димера однофотонный переход между основным состоянием и одной из компонент возбужденного состояния запрещен в случае, когда моменты переходов образующих ассоциат мономеров параллельны. Однако компонента, которая запрещена в однофотонном переходе, может проявляться в двухфотонном процессе. Теоретическая трактовка, принятая в [12], адекватна пределу сильной связи.

Свойства электронных состояний димеров металлопорфирина изучены методами квантовой химии [13, 14]. Выполнены расчеты сэндвичеобразного димера, центры мономеров в котором лежат на оси, перпендикулярной плоскости молекул [13]. Синглетные и триплетные состояния димеров этого соединения получены в [14] для структур, когда молекулы находятся в одной и разных параллельных друг другу плоскостях. Количественное согласие с экспериментом не всегда имеет место, но параметры структуры, которая была приписана димерам, согласуются с данными ЭПР.

Данным методом были исследованы димеры ряда порфиринов [15] с различной геометрией [16]. Прямым квантовохимическим расчетом установлены энергетические изменения и орбитальная природа возбужденных электронных состояний ксантеновых красителей при их димеризации [17], причем рассматривались димеры сэндвичевой структуры.

Представляют интерес результаты, когда теоретические параметры определяют на основе экспериментальных данных [9, 10, 18]. При этом получают не только форму электронных спектров димеров, но и такие величины, как константа ассоциации, константа тушения и т.п. Так, используя метод наименьших квадратов и экспериментальные спектры акридина оранжевого в гидрохлориде, получены константа димеризации и молярные коэффициенты экстинкции димеров [19]. Однако для анализа авторам пришлось предположить, что раствор красителей состоит только из мономеров и димеров.

Подход описания контура электронных полос ассоциированных молекул красителей, основанный на предположении, что полный спектр поглощения состоит из «элементарных» спектров – однородных релаксационных составляющих, предложен в [20]. Исходным является положение, что ширина линии и вероятность перехода между двумя электронными состояниями являются функциями только частоты перехода. С помощью полученного выражения для описания спектров ассоциатов и экспериментальных спектров путем минимизации соответствующей функции определены параметры спектров поглощения ассоциатов. Для родамина 6Ж не обнаружено температурной зависимости ширины лоренцевой составляющей спектров ассоциатов в отличие от мономеров, где такая зависимость есть.

Теоретическое исследование оптических свойств агрегатов хромофоров выполнено путем использования модели некогерентной динамики и теории функции Грина [21].

III. ФОТОЭНЕРГЕТИКА И СТРУКТУРА АССОЦИАТОВ

Агрегаты – это молекулярные объекты, которые занимают важное место в традиционных спектроскопических исследованиях, целью которых является выяснение спектрально-люминесцентных изменений, происходящих при ассоциации, влияния этого процесса на фотофизические явления в растворах красителей (тушение люминесценции, миграция энергии), влияния на генерацию растворов и т.п.

Ассоциация молекул красителей приводит к значительному изменению вероятностей их электронно-колебательных переходов.

Перераспределение излучательных и безызлучательных переходов в ассоциатах

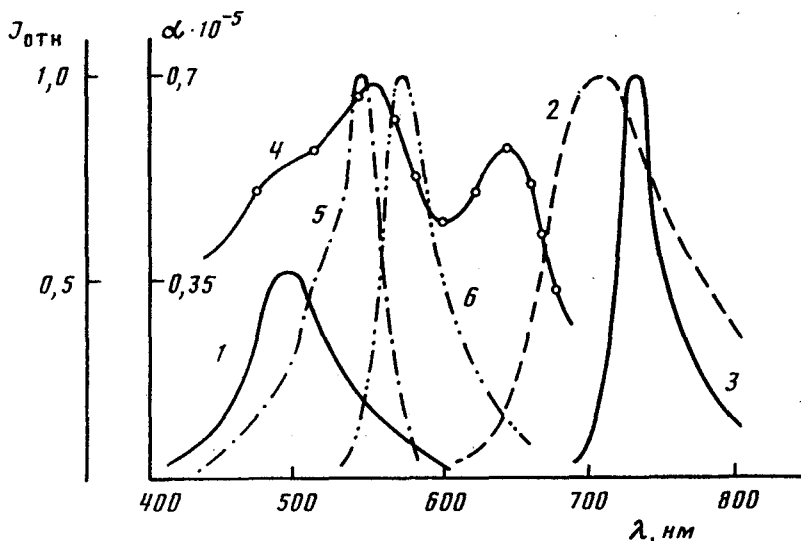
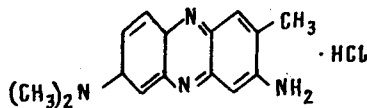
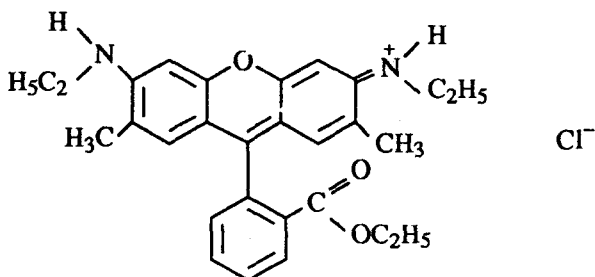


Рис. 1. Электронные спектры поглощения (α) (1), флуоресценции (2), фосфоресценции (3) и возбуждения флуоресценции (4) ассоциатов нейтрального красного в этаноле при 77 К; 5 и 6 – спектры поглощения и флуоресценции мономерной формы при 77 К [32]

родамина 6Ж при изменении их структуры и состава исследовано в [22, 23].



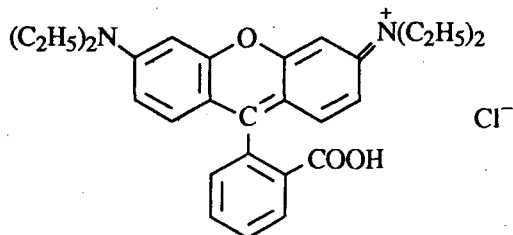
Родамин 6Ж

Более ранние исследования агрегатов этого соединения обобщены в [24]. Различная степень ассоциации красителя получалась в смесях полярных и неполярных растворителей. Ассоциаты условно разделены на «простые» и «сложные» (простые возникают при содержании неполярного компонента до 90% от объема смеси, а сложные – при большем содержании). Свечение с $\lambda_{\text{макс}} = 570$ нм (20% этанола и 80% CCl_4) отнесено к замедленной флуоресценции типа *P*, обусловленной триплет-триплетной аннигиляцией простых ассоциатов. При более высоком содержании CCl_4 интенсивность указанного свечения падает, и возникает новая полоса с максимумом в области 620 нм, которая отнесена к замедленной флуоресценции типа *E*, обусловленной термической активацией триплетных ассоциированных молекул в возбужденное синглетное состояние с последующим излучением. Для сложных ассоциатов родамина 6Ж величина $S_1 - T$ -расщепления составляет ~ 1500 см^{-1} . Ассоциация молекул этого красителя в би-

нарных смесях происходит с участием аниона [23], причем последний выступает как тяжелый атом, ускоряющий интеркомбинационные процессы в его простых ассоциатах.

Максимум свечения при $\lambda = 670$ нм авторы [22, 23, 25] связывают с флуоресценцией ассоциатов родамина 6Ж.

Именно агрегацией родамина 6Ж при его адсорбции из водных растворов на поверхности кристалла стильбена объясняется отсутствие сенсibilизированной флуоресценции или замедленной флуоресценции стильбена [26]. Это связано с тем, что T -уровень стильбена лежит выше S_1 -уровня агрегатов родамина 6Ж. Агрегация молекул родаминов В и 3В, адсорбированных на кристаллах (SnO_2 , ZnO и др.) [27–29] и на аморфном кварце [30], обуславливает аномальные спектрально-кинетические эффекты, электронную и дырочную инжекцию у таких систем.



Родамин В

Сопоставление оптических свойств ассоциатов, образующихся в различных условиях, может позволить сделать выводы об их строении и о природе сил, вызывающих ассоциацию. Сопоставление для родамина 6Ж показало [31], что в растворах красителя с $\sim 10^{-4}$ моль/л при содержании неполярного компонента до 90% образуются ассоциаты такой геометрии, при которой они не обладают люминесцентной способностью. Увеличение содержания неполярного компонента (до 98–99%) ведет к росту степени ассоциации молекул красителей и к изменению геометрии ассоциатов (угол между плоскостями молекул становится меньше 90°), при которой ассоциаты флуоресцируют. В практически неполярных средах образуются более сложные ассоциаты, которые не флуоресцируют. Спектры флуоресценции ассоциатов родамина 6Ж, образующихся в спиртовых растворах при температуре -150°C и в бинарной смеси с содержанием неполярного компонента 99%, совпадают [31, 32].

Более полное изучение оптических свойств люминесцирующих ассоциатов, образующихся в охлажденных высококонцентрированных спиртовых растворах красителей различного молекулярного строения (родамин 6Ж, нейтральный красный, кристаллический фиолетовый и метиленовый голубой) показало, что имеет место определенное качественное соответствие между спектрально-люминесцентными характеристиками ассоциатов этих красителей, несмотря на то, что оптические характеристики их мономерных форм существенно различаются между собой [32]. Так, квантовый выход флуоресценции ассоциатов исследованных красителей невысок даже при 77 К ($\sim 10^{-2}$), а флуоресценции еще ниже на 2–3 порядка. Электронные спектры нейтрального красного в этаноле при $c = 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л, когда молекулы красителя практически все ассоциированы, приведены на рис. 1, а в табл. 1 – длины волн максимумов спектров различных свечений, их квантовые выходы и времена затухания флуоресценции. Спектры возбуждения люминесценции ассоциатов имеют значительный максимум на длинноволновом крае полосы поглощения, где коэффициент экстинкции крайне мал. Проведенные исследования [32] показали, что люминесци-

Длины волн максимумов спектров поглощения $\lambda_{\text{п}}$, флуоресценции $\lambda_{\text{фл}}$ и фосфоресценции $\lambda_{\text{фс}}$, квантовые выходы флуоресценции $B_{\text{фл}}$ и фосфоресценции $B_{\text{фс}}$, времена затухания фосфоресценции $\tau_{\text{фс}}$ ассоциатов красителей в этаноле при $T = 77 \text{ K}$ [32]

Краситель	$\lambda_{\text{п}}, \text{нм}$	$\lambda_{\text{фл}}, \text{нм}$	$\lambda_{\text{фс}}, \text{нм}$	$B_{\text{фл}}$	$B_{\text{фс}}$	$\tau_{\text{фс}}, \text{мс}$
Родамин 6Ж	502	628	695	$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-6}$	1200
	534					
Кристаллический фиолетовый	584	732	745	$5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	345
Нейтральный красный	592					
Метиленовый голубой	514	715	732	$8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	200
	569	700	—	$3 \cdot 10^{-2}$	—	—

рующими являются сложные ассоциаты с неоднородно-уширенными электронными спектрами.

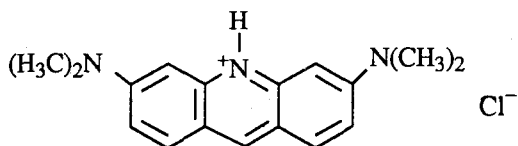
Необходимо отметить, что в бинарных смесях полярных и неполярных растворителей структура агрегатов красителей и состав их сольватных оболочек изменяются нелинейно в зависимости от соотношения компонент [33]. Это связано с тем, что макросвойства бинарного растворителя в большинстве случаев значительно отличаются от его микросвойств, которые оказывают решающее влияние на спектрально-люминесцентные характеристики молекул люминофоров [34]. Поляризационные характеристики люминесценции и величины осевых моментов инерции ассоциатов родамина 6Ж дают основание полагать, что в таких смесях их геометрия имеет вид либо «карточного домика», либо сэндвича [33]. Такая же геометрия предполагается для димеров родамина В в водных растворах, агрегация которого отдельно нейтральной и катионной форм рассмотрена в [35]. Энергия экситонного взаимодействия ($\sim 560 \text{ см}^{-1}$) и угол между мономерными дипольными моментами ($\sim 70^\circ$) для обеих форм практически одинаковы, но большая склонность к ассоциации нейтральной формы обусловлена электростатическим взаимодействием между карбоксильной и ксантеновой группами мономеров. Мономерные молекулярные формы родамина В в воде изучены в [36].

Максимумы спектров наведенного поглощения ассоциатов родаминов 6Ж и В в водных растворах расположены соответственно при $\lambda \sim 430$ и 510 нм , а времена жизни возбужденного состояния $\tau \sim 160$ и 120 пс [37]. В [38] для димера родамина В получено значение $\tau = 100 \text{ пс}$.

Образование ассоциатов различного типа установлено для этанольных растворов акридинового оранжевого при 77 K [39], и получены неискаженные реабсорбцией спектры суммарного свечения для различных концентраций растворов. Авторам удалось выделить четыре полосы флуоресценции различных агрегатов, характеризующиеся разной длительностью τ послесвечения, с максимумами при $\lambda = 535 \text{ нм}$ ($\tau = 12 \text{ нс}$), который приписывается димерам, $\lambda = 572 \text{ нм}$ ($\tau = 24 \text{ нс}$), $\lambda = 605 \text{ нм}$ ($\tau = 42 \text{ нс}$) и $\lambda = 645 \text{ нм}$ ($\tau = 33$ и 25 нс); τ мономеров равнялось 6 нс . В работе обосновано, что высшие агрегаты не фосфоресцируют. Увеличение среднего времени жизни возбужденного состояния для более сложных агрегатов означает увеличение степени запрета нижнего подуровня, т.е. приближение угла между плоскостями молекул красителя в ассоциате к 90° . Увеличение выхода и длительности люминесценции для ассоциатов акридиновых соединений обнаружено нами и в полимерных матрицах при комнатной температуре [40]. В [41] τ для мономеров акридинового оранжевого в спиртовых растворах было $4,2 \text{ нс}$, для агрегированных форм — $14,7 \text{ нс}$.

Изучение с помощью модуляционной Штарк-спектроскопии агрегации родамина 6Ж [42], акрифлавина и акридинового оранжевого [43] в полимерных матрицах также подтвердило, что структура димеров имеет вид карточного домика, однако у акриди-

нового оранжевого плоскости молекул почти параллельны.



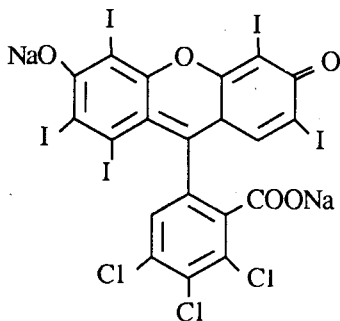
Акридиновый оранжевый

При этом установлено, что дипольные моменты ассоциатов исследованных соединений при электронном возбуждении изменяются меньше, чем у мономеров, приблизительно в 2 раза. Теоретическое рассмотрение в рамках простой экситонной теории эффекта Штарка в агрегатах подтверждает это [44].

Несмотря на то, что в первом приближении теории триплетные состояния агрегатов не должны отличаться от мономерных, в случае больших агрегатов T_1 -состояния существенно изменяются. В [45] полоса фосфоресценции акридинового оранжевого с $\lambda_{\text{макс}} = 680$ нм приписана свечению больших агрегатов, а полоса фосфоресценции с $\lambda_{\text{макс}} = 615$ нм, практически совпадающая со спектром фосфоресценции мономеров, отнесена к простым ассоциатам. Квантовый выход длинноволновой фосфоресценции $\sim 0,05$, а $\tau = 0,3$ с (в 15 раз меньше, чем у мономеров).

Выводы о строении ассоциатов ксантовых красителей, полученные оптической спектроскопией, подтверждаются и методом спектроскопии ЯМР [45, 47]. Этим методом установлена молекулярная картина ассоциатов азокрасителей в воде и их микроокружение [48, 49].

Как сэндвичезая рассматривается структура димеров для водных растворов бензотиазола [50] (расстояние между молекулами 3,8 Å, угол между ними 18–25°, энергия связи 5 ккал/моль), β -дикарбонильных соединений [51], ацетофенона в метилциклогексановых и изопентановых стеклах при 77 К, для высококонцентрированных растворов которого установлены значительные деформации в спектрах фосфоресценции [52], ксантона [53], тионина в H_2O и D_2O [54], фенантрена, для которого предполагается, что его димеры имеют различную геометрию, обеспечивающую стэк-взаимодействие хромофоров [55], розы бенгальской в водных и метанольных растворах [56].



Роза бенгальская

Авторы [57] считают, что агрегация розы бенгальской в водных растворах с добавкой KNO_3 развивается в два этапа: сначала образуется нейтральный комплекс между анионом красителя и ионом K, а потом происходит реакция между нейтральным комплексом и вторым анионом красителя. Поэтапная ассоциация при увеличении концентрации предполагается и для кубовых красителей, которые образуют в водных растворах димеры и тримеры [58]. Концентрационные зависимости спектров поглощения стильбена в смеси воды и диоксана показывают, что ассоциация осуществляется непосредственно между молекулами этого соединения при помощи сил Ван-дер-Ваальса [59]. Некоторые параметры агрегации для ряда красителей в растворах, полученных в цитируемых выше работах, приведены в табл. 2.

Значения константы димеризации K , энергии связи ΔH , угла θ и расстояния R между молекулами в ассоциате [18, 35, 48, 49, 54, 57, 59]

Краситель	Растворитель	K , л/моль	ΔH , ккал/моль	θ , град	R , Å
Родамин 6Ж					
димеры	Этанол	0,27	—	82	5,0
тримеры		44,5	—		
Родамин В	Вода	2100	10,0	64	6,4
	Этанол	1,7	—	—	—
Родамин 3В	Вода	790	5,8	67	6,7
Родамин 3Ж	"	945	6,9	48	6,8
Родамин S	"	710	7,5	40	3,5
Родамин 19	"	4400	—	—	—
Флуоресцеин	"	5,0	5,8	76	4,6
Роза бенгальская	"	56700	—	82	—
Тионин	"	—	7,4	—	—
Метиленовый голубой	"	2400	6,7	—	—
Псевдоизоцианин	"	—	1,8	—	—
Азокраситель	"	510	3,5	—	—
Стильбен	Вода+диоксан	—	4,8÷7,5	—	—

Фотоэнергетика ассоциатов красителей, ее взаимосвязь со структурой может быть понятна при изучении агрегатов других близких по молекулярному строению соединений, например порфиринов. Фотофизика агрегатов этих соединений обстоятельно рассмотрена в [60–70]. Основные результаты этих работ, с точки зрения рассматриваемого здесь вопроса, сводятся к следующему.

Агрегация не приводит к изменению вероятности флуоресценции в расчете на одну молекулу, тогда как вероятность интеркомбинационной конверсии возрастает. Существенно увеличивается вероятность внутренней конверсии, а вероятность интеркомбинационной дезактивации триплетного состояния при агрегации практически не изменяется. Взаимное расположение молекул в ассоциатах и расстояния между ними играют важную роль в изменении вероятностей безызлучательных переходов. Формирование электронных спектров химических димеров обусловлено экситонным взаимодействием дипольных моментов переходов мономеров и межмолекулярным электронно-колебательным взаимодействием. Однако такие взаимодействия не вносят существенных изменений в вероятности безызлучательных процессов дезактивации синглетных и триплетных возбужденных состояний по сравнению с мономерами, и основным каналом дезактивации возбуждения в колебательно-связанных димерах является интерконверсия в T -состояние. Перекрытие π -сопряженных систем играет существенную роль в формировании спектральных и энергетических свойств ассоциатов. На основании спектрально-поляризационных исследований, данных по линейному дихроизму ориентированных полимерных пленок и результатов спектроскопии ЯМР¹H установлена структура димеров и обоснована осцилляторная модель взаимодействующих хромофоров.

Серия ковалентно-связанных $Zn - H_2$ порфириновых димеров исследована в [71]. В [72] методом резонансной рамановской спектроскопии изучены два представителя порфириновых димеров, соединенных через фенильное кольцо, а в [73] фотовыжигание провала в спектрах поглощения этиопорфирина в органических стеклах показало, что в случае димеров фазовая и энергетическая релаксации возбужденного электронного состояния более быстрые, чем у мономеров.

При образовании физических димеров порфириновых соединений в электронных спектрах поглощения наблюдаются сдвиги полос как в коротковолновую область, так и в длинноволновую. Структура ассоциатов определяется природой растворителя и заместителей в порфириновом кольце [74, 75]. Квантовый выход люминесценции димеров некоторых порфиринов (например, *мезо-тетракис*-(N-метил-4-пиридил)порфина) аналогичен выходу мономерных форм, и агрегируют они при очень низкой концентрации (10^{-7} моль/л) [76]. В отличие от мономера димеры этиопорфирина I обладают оптической активностью, и их выход флуоресценции составляет 0,9 выхода мономеров [70]. Высокую склонность к ассоциации в растворах и пленках имеют тетра-(амино-4-фенил)порфин и его производные [77–79]. При этом формы ассоциатов, которые имеют свои особенности дезактивации электронного возбуждения, сильно зависят от условий ассоциации и природы растворителей. Так, в диметилформамиде ассоциаты этого соединения имеют кроме флуоресценции с максимумом при $\lambda = 702$ нм широкую полосу люминесценции с $\lambda_{\text{макс}} \sim 1000$ нм [80]. Пути дезактивации возбуждения ассоциатов порфирина в значительной степени зависят от их структуры и особенностей взаимодействия в них мономерных молекул. Эти вопросы обсуждаются также в [81, 82].

Строение ассоциатов, на которое оказывают значительное влияние свойства растворителей, очень сильно влияет на их спектры и энергетику. Однако до сих пор отсутствует единая точка зрения на природу спектральных изменений при ассоциации молекул красителей. В ряде работ [83–91] этот вопрос решается с учетом сольватации молекул люминофоров. В них показано, что изменение спектров поглощения при ассоциации одних и тех же молекул красителя могут быть различными в зависимости от состава и строения сольватных оболочек. Изучены концентрационные изменения спектров поглощения родаминов, антрацена, эритрозина, трипафлавина и других соединений в различных растворителях и их смесях при различной температуре растворов. Авторы исходили из того, что если молекулы красителей находятся в непосредственной близости друг от друга, то деформации их электронных спектров поглощения обуславливаются резонансными взаимодействиями. При межмолекулярных расстояниях ~ 10 Å молекулы в ассоциате окружены индивидуальными сольватными оболочками, структура которых неодинакова и носит динамический характер вследствие теплового движения молекул растворителя. Изменение же ближайшего окружения молекул люминофора приводит к нарушению условия резонанса и к возрастанию роли дисперсионных сил. Поэтому в данных работах предполагается, что основной причиной гипохромного эффекта при ассоциации является дисперсионное взаимодействие между молекулами в агрегате, когда каждая его мономерная молекула имеет свою сольватную оболочку. Ассоциаты, имеющие общую сольватную оболочку, дают расщепление спектра поглощения. В [87] рассмотрены условия возникновения и спектроскопическое проявление агрегации, когда в растворе могут образовываться ассоциаты обоих типов (контактные и сольваторазделенные).

Следует отметить, что вопрос о сольватации агрегатов весьма сложен и решен только в общих чертах.

Как показали исследования смешанных растворов родамина 6Ж, бромтимолового синего, бензопурпурина 4Б [88], природа деформаций электронных спектров поглощения при ассоциации разнородных молекул красителей аналогична природе однородных ассоциатов.

Исследование этого вопроса для ультрафиолетовых спектров поглощения [91] показало, что природа деформаций таких спектров при ассоциации та же.

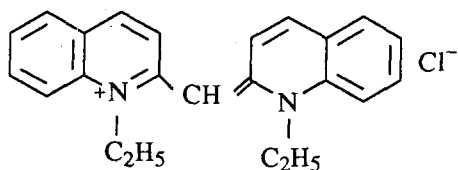
Таким образом, в [83–91] многообразие концентрационных изменений спектров поглощения и люминесценции растворов красителей объясняется с единых позиций возможности образования ассоциированных комплексов, отличающихся характером процессов сольватации.

IV. ПОЛИМЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

До последнего времени ассоциация полиметиновых красителей исследовалась в полярных преимущественно в водных растворах [92–95]. При этом особое внимание уделялось *J*-агрегатам (агрегаты Шайбе) [96–100]. Изучение этих соединений в мало-полярных средах затруднено плохой растворимостью и эта проблема решается введением в их молекулы «жирных» радикалов. Такие цианиновые красители с длинными алкильными цепями хорошо образуют слои Лэнгмюра-Блоджетт [101–105], которые находят широкое применение в различных областях науки и техники [106].

J-Агрегация осуществляется не только в растворах, но и при адсорбции на поверхности микрокристаллов [107, 108], на противоположно заряженных полимерных узлах [109], при адсорбции красителей из раствора в монослой [110, 111] или пористые бислон [112, 113]. Цианиновые красители без длинных алкильных цепей образуют *J*-агрегаты на границе раздела воздух – вода [110, 114], если они умеренно растворимы в воде. В пленках Лэнгмюра-Блоджетт агрегация установлена на только для цианиновых красителей, но и для других соединений, например спиропиранов [115], пирена [116].

Развитие техники спектроскопии позволило получить дополнительные данные о развитии агрегации цианиновых красителей. Новая модель агрегации и критическая дискуссия относительно более ранних ее концепций представлены в [117], где рассматривались водные растворы псевдоизоцианина (PIC), а *J*-полоса (острый пик при $\lambda = 573$ нм при комнатной температуре и с $\sim 10^{-3}$ моль/л) измерялась с высоким спектральным разрешением (~ 5 см $^{-1}$) при возбуждении лазером на красителе.



Псевдоизоцианин

Установлено, что мономеры PIC существуют только при очень низкой концентрации и достаточно высоких температурах. С понижением температуры раствора (ростом концентрации) образуются димеры данного красителя с энергией связи $\sim 1,8$ ккал/моль и углом между мономерными моментами перехода $\sim 70^\circ$. Прежде чем в спектре появляется *J*-полоса, практически все молекулы находятся в димерном состоянии [118]. Дальнейшее понижение температуры ведет к агрегации, причем постоянное положение *J*-полосы указывает на быстрый рост больших агрегатов с малым распределением *n*-меров, которые сильно вытянуты, а их дипольные моменты параллельны длинной оси. Исследуя длинноволновый край *J*-полосы при очень низких величинах коэффициента поглощения, авторы [117] установили, что агрегаты имеют собственный «хвост» поглощения и что *J*-полоса в значительной степени неоднородно уширена [119]. Агрегация при очень низких концентрациях ($\sim 10^{-6}$ моль/л) установлена для растворов фурукумаринов [120]. Авторы считают, что заметной флуоресценцией обладают именно агрегированные формы фурукумаринов, однако эти выводы являются скорее предположительными и нуждаются в более строгом экспериментальном обосновании.

Методами нелинейной спектроскопии установлено, что *J*-агрегаты PIC имеют длительность флуоресценции 600–800 пс, но при высоких интенсивностях возбуждающего света она сокращается до 15 пс [121]. Для *J*-агрегатов PIC бромида в стеклах этиленгликоля и воды излучательное время определено с помощью методики фотонного эха (~ 14 пс) [122]. Длительность свечения *J*-агрегатов 1,1-диэтил-2,2-цианин бромида в

воде составляет 20 пс, в то время как мономеров – 300 пс [123], а адсорбированных на AgBr микрокристаллах – 230 пс [108].

Вместе с тем вопрос об архитектуре *J*-агрегатов и ее влиянии на флуоресцентные свойства остается открытым [124]. В качестве числа агрегации для PIC приводятся как значение от 4 до 100 молекул [121], так и 500 [122]. При этом эффективность ассоциации цианиновых красителей может быть повышена добавлением в раствор определенных соединений [125]. Вопрос о строении агрегатов Шайбе может иметь принципиальное значение при практическом использовании таких систем. Например, при введении в монослой оксацианинового красителя, организованного в *J*-агрегаты, тиацанинового красителя с концентрацией, меньшей в 10^4 раза, наблюдается [126] аномально сильный перенос энергии возбуждения от «хозяина» к «гостю», эффективность которого сильно зависит от температуры системы. Определение порядка ассоциации нафталоцианинов в воде, толуоле и ацетоне показало, что ассоциаты являются либо димерами, либо тримерами [127–130].

Влияние ассоциации на спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей с одним хромофором в зависимости от их строения в смесях полярных и неполярных растворителей исследовано в [131–134]. Увеличение содержания неполярного растворителя (гексана) до 90% вызывает резкое падение интенсивности длинноволновой полосы поглощения и рост коротковолновой. При этом коротковолновая полоса поглощения имеет меньшую ширину, чем полоса в чистом хлороформе, и сдвигается гипсохромно, а длинноволновая – батохромно. Эти спектральные изменения сопровождаются тушением флуоресценции. Отмеченные спектральные эффекты зависят от особенностей строения молекул красителей и природы аниона. На основании электронных и ЯМР-спектров установлено, что полиметиновые красители, молекулы которых не содержат объемных заместителей, образуют сэндвичи ионных пар. В малополярных средах структура таких ассоциатов более прочная, так как катионы составляющих их молекул с обоих концов жестко закреплены анионами вследствие электростатического притяжения разноименных зарядов. В полярных растворах из-за диссоциации красителей противоион не участвует в ассоциации, которая происходит за счет дисперсионных взаимодействий. Одни и те же катионные цианины в средах разной полярности могут образовывать разные типы ассоциатов в зависимости от электронного и стерического строения молекул красителей.

Агрегация цианинов с двумя хромофорами впервые рассмотрена в [96], но хромофоры исследуемых соединений не были жестко связаны, поэтому спектральные изменения обуславливались не только агрегацией, но и изменением угла между хромофорами. В зависимости от строения молекул бисцианинов с жестко закрепленными хромофорами их ассоциация приводит к появлению новых коротковолновых или длинноволновых полос поглощения и люминесценции [135, 136]. Эффекты в спектрах поглощения при увеличении содержания неполярной компоненты зависят от природы аниона. Результаты этих работ подтверждают сильную зависимость спектрально-люминесцентных характеристик ассоциатов от характера их сольватации [83–86]. Бисцианины в отличие от цианинов с одним хромофором имеют большую склонность к ассоциации [137, 138].

Форма полос поглощения полиметинов в полимерной матрице определяется способностью их ионных пар к ассоциации [139]. Этим процессом можно закономерно управлять путем введения объемистых заместителей в гетероциклические остатки и полиметиновую цепь, а также путем изменения полярности полимерной среды.

Исследование молекулярных *агрегатов красителей в полимерах* приобретает важное значение вследствие того, что такие системы используются как сцинтилляторы [140], преобразователи излучения [141], носители для записи голограмм [142, 143], лазерные среды [144, 145], материалы для записи информации [146] и т.п. Анализ процессов ассоциации молекул красителей в полимерных средах и ее влияния на спектрально-люминесцентные характеристики этих систем выполнен в обзоре [147]. Здесь отметим, что ассоциация молекул красителей в полимерах обычно происходит

менее эффективно, чем в жидкостях, но фотофизические свойства ассоциированных молекул могут значительно отличаться от мономерных. Например, ассоциаты красителя кубового золотисто-желтого (дибензпиренхинон) в поливиниловом спирте более светостойки, чем мономеры [148], и сенсibiliзирующий эффект в такой системе будет зависеть от соотношения молекулярной и ассоциированной форм и от действия факторов, вызывающих дезагрегацию красителя. Квантовый выход флуоресценции димеров ряда акридиновых красителей в полимерах больше выхода мономерных молекул [149], но более сложные ассоциаты, которые образуются при $c > 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л имеют малый выход флуоресценции.

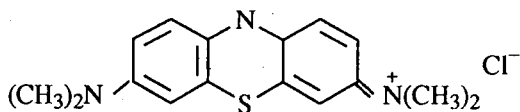
В таких системах трудно определить степень ассоциации молекул люминофоров. В [150] это сделано для акридинов и родаминов в пленках поливинилового спирта, где определены и константы равновесия мономеров и димеров. Однако в этой работе не учитывались сложные агрегаты. Концентрации димеров и сложных ассоциатов акридинов определены нами в [149] и выделены спектры поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$ димеров 470 нм, сложных ассоциатов – 435 нм), а в [40] выделены их спектры флуоресценции и оценены времена затухания (8,0 и 2,0 нс соответственно). Исследование кинетики поляризации флуоресценции этих соединений показало, что в отличие от мономерных форм в поливиниловом спирте ассоциаты акридиновых соединений после их фотовозбуждения не вращаются [151].

Ассоциация молекул красителей оказывает существенное влияние на действие используемых систем. Так, полимерные латексы, применяемые в биотехнологии и медицине с внедренными красителями, изменяют свои свойства [152], эффективность дифракции желатиновых решеток, активированных метиленовым голубым, ухудшается при высоких концентрациях красителя [153].

V. СМЕШАННАЯ АССОЦИАЦИЯ

Смешанная ассоциация – это агрегация молекул различных красителей. В литературе ее еще называют разнородной ассоциацией. Исследование процессов смешанной ассоциации приобретает важное значение в связи с тем, что смеси различных красителей используются в качестве рабочих сред в лазерах на красителях [155], в преобразователях излучения [141] и других системах на основе явления сенсibiliзированной люминесценции [156]. Изучение разнородной ассоциации осложняется ввиду того, что она происходит на фоне однородной ассоциации, которая, как правило, происходит более эффективно.

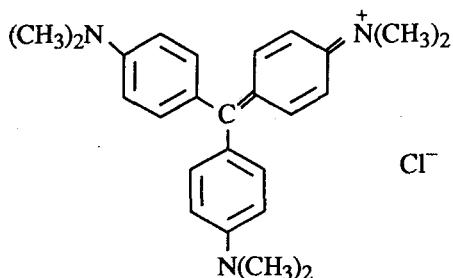
Разнородная ассоциация проявляется при исследовании процессов миграции энергии электронного возбуждения в смешанных растворах красителей. При изучении концентрационных зависимостей выхода люминесценции и ее поляризации в [157] было обнаружено, что основную роль в тушении люминесценции родамина 6Ж играют его ассоциаты с бензпурпурином 4Б. С помощью абсорбционной спектроскопии показано [83, 88], что при образовании смешанных ассоциатов этих соединений значительно падает поглощательная способность растворов. В [157, 158] предложен способ определения степени разнородной ассоциации, основанный на измерении люминесцентных характеристик растворов красителей. Так, для водного раствора родамина 6Ж ($c = 2 \cdot 10^{-6}$ моль/л) и метиленового голубого ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) при комнатной температуре степень разнородной ассоциации оказалась равной 0,33.



Метиленовый голубой

Энергия связи таких ассоциатов (4,6 ккал/моль) в ~ 2 раза меньше энергии связи для однородных ассоциатов родамина 6Ж в воде [159].

Разнородная ассоциация этих же соединений, а также кристаллического фиолетового, метиленового красного, бриллиантового желтого и метиленового оранжевого в воде рассмотрена в [160] и выделены спектры поглощения таких агрегатов, у которых отсутствует характерное для однородных ассоциатов расщепление полос поглощения.



Кристаллический фиолетовый

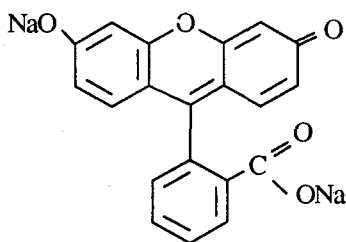
Это становится понятным, если иметь в виду, что расщепление электронных уровней при ассоциации вызывается взаимодействиями резонансного характера, которые невозможны для молекул различных соединений. Авторы [160] пришли к выводу, что образование разнородных ассоциатов осуществляется силами дисперсионного взаимодействия. Прочность таких агрегатов может зависеть от добавления в раствор электролитов [161]. Смешанные ассоциаты родамина 6Ж и оксазина 17 образуются и в полярных органических растворителях [162]. По-видимому, основное влияние на разнородную ассоциацию молекул красителей растворители оказывают через свои микросвойства, т.е. съезства молекул растворителей в сольватных оболочках и их состав. Именно к такому выводу пришли авторы [163], исследуя спектральные характеристики смесей родаминовых красителей с метиленовым голубым в различных растворителях (вода, глицерин, этанол, формамид), а эффективность смешанной ассоциации зависит от величины параметра, который отражает возможность растворителя образовывать водородные связи. На большую роль природы растворителя в смешанной ассоциации красителей указано и в [164]. Однако разнородная ассоциация, как и однородная, наиболее эффективна в бинарных смесях полярных и неполярных растворителей. В таких средах удалось зарегистрировать для смешанных ассоциатов родаминов с метиленовым голубым не только флуоресценцию, но и замедленную флуоресценцию и фосфоресценцию [165, 166]. Так как при такой ассоциации синглетный уровень понижается значительно и энергетическая щель между S_1 - и T_1 -уровнями уменьшается, это приводит к тушению флуоресценции и разгоранию замедленной флуоресценции. С помощью ИК-спектроскопии установлено, что смешанные ассоциаты этих соединений образуются за счет водородных связей.

Разнородная ассоциация родаминов и метиленового голубого исследована в растворах полиэлектролитов [167, 168] и в водных растворах поверхностно-активных веществ [169, 170], однако однозначная интерпретация ее спектрально-люминесцентных проявлений в таких системах затруднительна. Смешанная ассоциация метиленового голубого и органических анионов (1-нафталендисульфат и др.) в воде обнаружена с помощью спектров поглощения и люминесценции, которые при этом испытывают красный сдвиг [171]. Для таких комплексов определены термодинамические величины и константа равновесия и сделано заключение, что комплексы возникают при взаимодействии между катионом метиленового голубого и ароматическим кольцом органического аниона. При высоких концентрациях полианиона (2,7-нафталендисульфат) такое комплексообразование превалирует над димеризацией красителя.

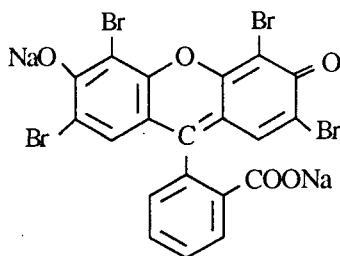
Образование смешанных сэндвичеподобных димеров в водных растворах ряда основных красителей установлено в [172, 173]. Такая агрегация в присутствии природных или синтетических полимеров происходит при более низких концентрациях [174].

В матрицах поливинилового спирта на основе температурных зависимостей спектров поглощения и флуоресценции смесей Na-флуоресцеина, эозина Na, триафлавина и

акридина оранжевого показано, что смешанные ассоциаты образуются у тех красителей, молекулы которых способны объединяться с помощью Н-связи [175].



Na-флуоресцеин



Еозин Na

Смешанная агрегация наблюдалась и для цианиновых красителей в монослоях Лэнгмюра-Блоджетт [176]. При определенной комбинации Na-октадецил замещенных цианинов в пленках, формирующихся из раствора, образуются смешанные *J*-агрегаты, единственные полосы поглощения и люминесценции которых в спектральном отношении занимают промежуточное положение между спектрами *J*-агрегатов индивидуальных компонент красителей. При этом установлено, что для возникновения таких агрегатов должна быть совершенно особая совместимость молекул, так как даже незначительные их структурные изменения расстраивают смешанную ассоциацию. Так, красители 1'-метил-3-октадецилтиа-2'-цианин и 1-метил-3-октадецил селена-2'-цианин образуют смешанные агрегаты с 1'-метил-1-октадецил-2, 2'-цианином, а с 1'-метил-3-октадецилокса-2'-цианином не образуют. Спектр люминесценции таких смешанных *J*-агрегатов испытывает небольшой стоксовский сдвиг, в то время как у однородных *J*-агрегатов наблюдается резонансная люминесценция.

Образование смешанных ассоциатов установлено для многих красителей, однако данные по их фотознергетике являются в основном качественными. Эти объекты требуют к себе большего внимания исследователей с привлечением современных методик. Так, методом производной спектроскопии установлено, что спектр поглощения смешанных ассоциатов родамина 6Ж и кристаллического фиолетового в матрицах поливинилового спирта содержит четыре максимума [177], что вполне согласуется с общей картиной формирования электронных спектров поглощения димеров красителей [178].

VI. ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Согласно экситонной теории осцилляторы сэндвичевого димера, относящиеся к разным полосам поглощения, должны быть взаимно перпендикулярны, а следовательно, и по-разному поляризованы. На это указывает и теория кругового дихроизма агрегатов [179].

Однако теоретических данных о закономерностях поляризации люминесценции агрегатов практически нет, а экспериментальные немногочисленны и противоречивы. Это связано с тем, что степень поляризации излучения ассоциатов красителей обуславливается различными причинами (как структурой излучателя, так и деполяризующими факторами) [180].

Попытка построить теорию поляризованной люминесценции димеров с помощью нелинейного уравнения Шредингера предпринята в [181]. В качестве димерной модели принята донорно-акцепторная пара из одинаковых молекул, дипольные моменты переходов которых лежат либо в одной плоскости, либо взаимно перпендикулярны. Средняя степень поляризации флуоресценции димеров рассчитана в зависимости от величины параметра, характеризующего нелинейность взаимодействия молекул, и она

изменялась в пределах от 0,1 до 0,1/6. Однако применимость результатов в практических целях весьма проблематична.

Деполаризация флуоресценции молекулярных агрегатов как результат переноса энергии между молекулами в рамках модели случайно выстроенной пары электронно-связанных молекул [182] рассмотрена в [183], где выполнено сравнение теории с экспериментом для хлорофилла и феофитина. Как отмечает сам автор, анализ полученных уравнений затруднен, но тем не менее, используя экспериментальные результаты совместно с полученными уравнениями, можно получить ряд параметров, характеризующих перенос энергии в ассоциатах.

Вместе с тем поляризационные методы исследования агрегации позволяют извлекать ценную информацию, которую зачастую трудно получать другими методами. Так, исследованием поляризованной флуоресценции и кругового дихроизма ковалентно-связанных димеров этилен – бис-порфирина в вязких растворителях в магнитном поле установлено, что в таких димерах происходит усиление электронно-колебательного заимствования с участием как полностью симметричных, так и неполностью симметричных колебаний. Это заимствование сглаживает поляризационные спектры димеров, а изменения спектров кругового дихроизма в области полосы Соре обуславливаются экситонными эффектами [63].

С помощью абсорбционно-поляризационных измерений выяснено, что спектры поглощения ассоциатов родамина 6Ж в полиметилметакрилатовых матрицах имеют четыре полосы поглощения с максимумами при $\lambda = 491, 512, 547$ и 561 нм, причем полосы коротковолнового дублета имеют равную амплитуду и поляризованы перпендикулярно друг другу [184, 185]. Так как при различных концентрациях красителя сохраняется димерный контур коротковолнового дублета, авторы делают вывод о том, что ассоциаты родамина состоят из многих молекул в виде полимерной цепи с димерной элементарной ячейкой, в которой экситонное и вибронное взаимодействие определяют характер расщепления в спектре поглощения. Энергия экситонного взаимодействия между молекулами в ассоциате оценена как 430 см^{-1} . Аналогичный спектр поглощения ассоциатов наблюдался и для родамина В в водных растворах при низких температурах [186].

Измерения поляризационных характеристик флуоресценции и дихроизма позволяют установить структуру ассоциатов. Эта методика продемонстрирована на спиртовых растворах родамина 6Ж [187], с ее помощью показано, что димеры пиррометеноновых амидов, образованные водородной связью, близки к компланарной структуре [188]. Поляризационные измерения и использование формулы Левшина – Перрена [180] дали возможность определить состав ассоциатов асфальтенов [189]. Влияние ассоциации молекул родаминовых красителей, эозина и эритрозина в водно-глицериновых растворах на поляризацию флуоресценции исследовано в [190–193]. Увеличение степени поляризации длинноволнового свечения растворов с ростом концентрации красителей объяснено образованием их люминесцирующих ассоциатов, однако не приводится никаких доказательств, что в исследованных растворах ассоциаты обладают люминесцентной способностью. Рост степени поляризации флуоресценции в этом случае, по-видимому, объясняется неоднородным уширением электронных спектров и направленным переносом энергии (эффект Вебера) [194]. Более того, проведенные расчеты показали, что степень поляризации свечения димеров меньше, чем мономеров [195]. В [196] установлено, что степень поляризации флуоресценции разных форм *n*-(диалкиламино)бензилиденмалонитрила в матрицах поливинилацетата уменьшается в ряду: мономер (0,5) > димер (0,2) > сложный ассоциат (0,03). Однако для ряда красителей в замороженных этанольных растворах получено, что степень поляризации люминесценции ассоциатов может быть как меньше, так и больше степени поляризации свечения их мономерных форм [32].

VII. КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ И ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

При использовании красителей в различных системах проблема тушения люминесценции имеет первостепенное значение. Концентрационное тушение в растворах органических красителей, как установлено многочисленными исследованиями, связано с молекулярной ассоциацией [1], а концентрационная деполаризация флуоресценции – с переносом энергии электронного возбуждения [180, 197]. До последнего времени считалось, что ассоциаты молекул красителей не флуоресцируют в обычных условиях [1]. Однако современные экспериментальные возможности позволяют зарегистрировать люминесценцию таких ассоциатов, квантовый выход которой очень мал [198–200]. Обнаружена люминесценция ассоциатов родаминовых красителей в спиртовых [201] и водных [202] растворах при комнатной температуре. Спектр люминесценции ассоциированных молекул красителей значительно сдвинут в длинноволновую область по отношению к спектрам мономеров.

Вопрос о вкладе в концентрационное тушение люминесценции миграции энергии электронного возбуждения между мономерами остается дискуссионным. Для родаминовых красителей в различных растворителях при разной степени ассоциации и при учете диффузии молекул показано, что безызлучательный перенос энергии между одинаковыми мономерными молекулами не приводит к тушению люминесценции [203, 204]. Без потерь происходит перенос энергии от акрифлавина к родамину В [205]. Перенос энергии между молекулами разных красителей может приводить к безызлучательной дезактивации в молекулах акцепторного красителя, и эффективность таких потерь зависит от спектрально-люминесцентных характеристик исследуемых красителей [206]. Миграция возбуждения между мономерными молекулами в условиях спектрально неоднородности систем может вызывать тушение флуоресценции [207–212].

Задача о концентрационной деполаризации флуоресценции для твердых растворов в предположении изотропности вероятности переноса решена в [213]. Влияние флуктуаций концентрации люминесцирующих молекул на анизотропию излучения рассмотрено в [214], где получено выражение для величины анизотропии как функции концентрации молекул, совпадающее с формулой, выведенной Бодуновым [213]. Подробно эти вопросы рассмотрены в [180].

Выражение для концентрационной деполаризации флуоресценции невязких растворов, рассмотренной на основе теории Боярского [1, 215] и формулы Левшина – Перрена [180], получено в [216] (в терминах анизотропии испускания r):

$$r / r_0 = d_m / d_d,$$

где r_0 – анизотропия «замороженного» сильно разбавленного раствора при отсутствии акцепторов – ассоциатов, d_m – деполаризующий фактор, обусловленный переносом возбуждения как между мономерами, так и с мономеров на ассоциаты:

$$d_m = (1 - \alpha) \left[1 + \frac{1}{2} \frac{(\alpha f)^2}{1 - \frac{3}{4}(\alpha f)^2} \right],$$

$$f = \sqrt{\pi} \gamma \exp(\gamma^2) \left[-\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\gamma \exp(-t^2) dt \right],$$

$$\alpha = \alpha_0 \left[\frac{\gamma_m}{\gamma_m + \gamma_a} \right], \quad \gamma = \gamma_m + \gamma_a = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{c_m}{c_{0m}} + \frac{c_a}{c_{0a}} \right),$$

где c_m, c_{0m}, c_a и c_{0a} – концентрации и критические концентрации мономеров и ассоциатов, α_0 – вероятность того, что энергия возбуждения не деградирует при миграции

между мономерами; d_d – вращательный десполярирующий фактор

$$d_d = 1 - \frac{3}{2} \langle \sin^2 \theta \rangle$$

(θ – угол между направлениями моментов перехода в моменты возбуждения молекулы и ее дезактивации).

Процедура усреднения выполнена в [217], а учет реабсорбции и вторичного излучения, оказывающих значительное влияние на r в области высоких концентраций, в [218].

Экспериментальное подтверждение данные выражения получили для водно-глицериновых растворов родамина 6Ж [219]. При высоких концентрациях красителей в теоретических зависимостях получен рост анизотропии, который обнаружен и экспериментально как для стоковского, так и для антистоковского возбуждения.

В предположении многоступенчатого безызлучательного переноса энергии от мономеров на ассоциаты получено выражение для относительного времени затухания флуоресценции τ люминофоров [220, 221]:

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{1 + \gamma^2 - (1,5 + \gamma^2)f(\gamma) + \alpha_0 \alpha f(\gamma)[f(\gamma) + \gamma^2 - 0,5] - \alpha_0 \alpha \gamma^2}{[1 - f(\gamma)][1 - \alpha_0 \alpha f(\gamma)]},$$

которое проверено экспериментально для родаминовых красителей в растворах, в которых молекулы красителей проявляют различную тенденцию к ассоциации [222–224].

Критический анализ приведенных выше формул выполнен Бодуновым с сотрудниками [225]. Используя графический метод, предложенный в [226], были получены теоретические выражения для анизотропии r и выхода B люминесценции, с помощью которых можно проводить анализ экспериментальных данных:

$$\frac{r}{r_0} = 1 + \frac{\pi}{2\sqrt{2}} q^{0,5} \gamma_m + 0,1887 q \gamma_m^2 + (0,3832 - \delta) q \gamma_m \gamma_a,$$

$$\frac{B}{B_0} = q \frac{r_0}{r},$$

$$q = \left\{ -\frac{\pi}{4} \gamma_a - \frac{\pi}{4\sqrt{2}} \gamma_m + \left[1 + \left(\frac{\pi}{4} \gamma_a + \frac{\pi}{4\sqrt{2}} \gamma_m \right)^2 - 0,5258 \gamma_m^2 - (0,13716 - \delta + \beta) \gamma_m \gamma_a \right]^{0,5} \right\} / \left[1 - 0,3371 \gamma_a^2 - 0,1887 \gamma_m^2 - (0,13716 - \delta + \beta) \gamma_m \gamma_a \right],$$

$$\gamma_{m(a)} = \frac{c_{m(a)}}{c_{0m(a)}},$$

δ и β представлены в виде таблиц в [226].

Данные формулы согласуются с полученными ранее [180] точными теоретическими результатами в соответствующих предельных случаях.

Для экспериментальной проверки приведенных выше формул необходимо знать степень ассоциации (доля ассоциированных молекул красителей) и порядок ассоциации (количество молекул в ассоциате) растворов. Эти характеристики позволяют определить концентрацию мономеров и ассоциатов в растворе красителей. Ряд методов их определения приведен в [1]. Расчет константы димеризации по тушению флуоресценции родаминовых и акридиновых соединений в матрицах поливинилового спирта выполнен в [150, 227], в [228] предложен метод определения порядка ассоциации.

Вместе с тем приведенные выше формулы могут быть использованы для определения степени ассоциации (концентрации ассоциированных молекул). Для этого необходимо экспериментально получить концентрационные зависимости r/r_0 , B/B_0 ,

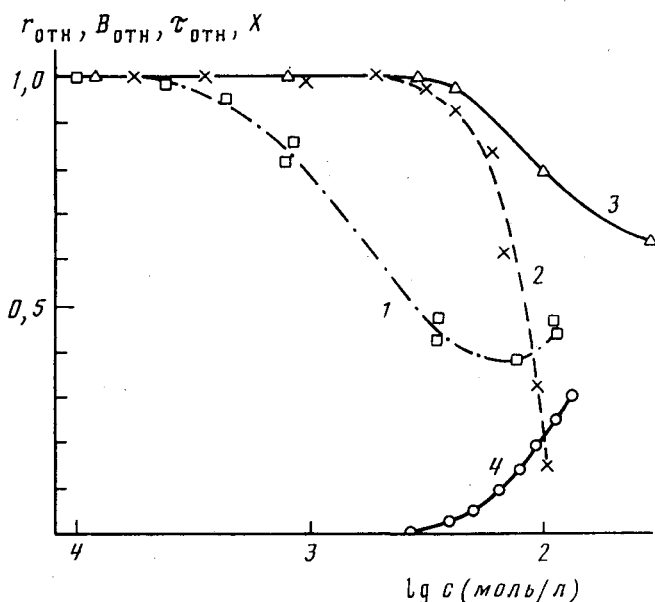


Рис. 2. Концентрационные зависимости относительной анизотропии испускания (1), квантового выхода (2) и времени затухания флуоресценции (3) родамина 6Ж в пленках поливинилового спирта; 4 – доля ассоциированных молекул родамина 6Ж (X) [229]

τ / τ_0 и численное решение полученных уравнений позволит определить значение степени ассоциации для различных концентраций растворов. Именно с помощью данного метода в [229] была получена концентрационная зависимость степени ассоциации молекул родамина 6Ж в матрицах поливинилового спирта, которая изображена на рис. 2 (кривая 4). На этом же рисунке приведены экспериментальные зависимости от концентрации анизотропии излучения (1), квантового выхода (2) и времени жизни флуоресценции (3). Как видно из рис. 2 (кривая 1), при высоких концентрациях родамина 6Ж наблюдается увеличение относительной анизотропии испускания $r_{отн}$.

Всесторонний анализ ассоциационных процессов и связанного с ними концентрационного тушения флуоресценции в различных средах выполнен для красителей, которые широко используются в науке и технике. Структурные аспекты агрегатов флуоресцеина в воде рассмотрены в [18], где методами абсорбционной спектроскопии определены константы ассоциации и выделены спектры поглощения димеров и тримеров этого красителя. Рассчитанные экситонные параметры для димеров удовлетворяют двум различным геометрическим моделям («сэндвич» и «встык»). Тримеры появляются при $c \sim 10^{-1}$ моль/л. Авторы полагают, что экситонная теория предсказывает увеличение константы тримеризации. Тушение флуоресценции в воде происходит до предельных концентраций ($\sim 3 \cdot 10^{-1}$ моль/л), и оно обусловлено как миграцией возбуждения между мономерными молекулами, так и переносом энергии на агрегаты, причем тушение тримерами более эффективно [230].

Агрегация окрашенных нейтральных и катионных форм родамина В в водных растворах рассмотрена в [35, 231]. Большая эффективность ассоциации нейтральной формы обусловлена электростатическим притяжением между карбоксильной и ксантеновой группами мономеров. Термодинамические характеристики димеризации обеих форм близки между собой.

Тушение люминесценции родамина 6Ж в этаноле и воде происходит соответственно с концентрации $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л [232–236]. Тушение связывается с образованием димеров и тримеров и переносом на них энергии возбуждения с мономеров по

ферстеровскому механизму. Однако в случае этанольных растворов, как считают авторы, перенос энергии происходит и по обменному механизму, причем большую роль играет молекулярная диффузия. Тушение тримерами более эффективно вследствие большего их размера по сравнению с димерами, а миграция возбуждения по мономерам не приводит к тушению [18, 237]. Для водных растворов родамина 6Ж столкновительный механизм не играет роли. Процессы ассоциации и тушения родамина 19 рассмотрены в [238], а механизмы концентрационного тушения сульфородамина 101, заключенного в капсулу фотоллипидных везикул, в [239], где изучено влияние концентрации на длительность флуоресценции, которое сокращается при больших концентрациях за счет переноса энергии на комплексы и столкновений молекул красителя.

Следует отметить, что, рассматривая тушение люминесценции растворов красителей, авторы [230–238] не учитывают роль неактивного поглощения ассоциатов в этом процессе. Малоубедительны их соображения по поводу образования тримеров красителей и о тушащем действии миграции энергии возбуждения между мономерами.

VIII. АССОЦИАЦИЯ И ГЕНЕРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ, ВЛИЯНИЕ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ АССОЦИАЦИИ

Ассоциация молекул лазерных красителей приводит к значительному ухудшению генерационных свойств их растворов. В качестве растворителей лазерных красителей обычно используются полярные органические растворители, препятствующие развитию самоассоциации их молекул. Однако и в таких средах, как отмечено выше, при высоких концентрациях образуются ассоциаты. Влиянию ассоциации на генерационные характеристики растворов красителей посвящено небольшое количество работ [162, 240–243]. В этих работах установлено, что для ряда генерирующих систем повышение концентрации красителей приводит к падению энергии генерации и к сдвигам спектра генерируемого излучения. Спектральные сдвиги особенно заметны в случае двухкомпонентных растворов [162]. Вместе с тем зафиксирована генерация на ассоциатах родамина 6Ж в водных растворах [202], в которых при стационарном возбуждении ассоциаты не люминесцируют. Длина волны генерирующего излучения 640 нм, и эффективность генерации хотя и не высока, но почти одинакова с эффективностью мономеров водных растворов родамина 6Ж.

Эффективность ассоциационного процесса в растворах красителей зависит от многих факторов и установить его наличие является не всегда простой задачей. Ассоциация определяется строением молекул красителей и природой растворителей. Она усиливается у молекул, имеющих в своем составе группировки, способные образовывать водородные связи, а также в случае малополярных растворителей, когда молекулы красителей не окружены сольватной оболочкой, препятствующей их сближению.

Ассоциации красителей препятствует добавление в растворы детергентов [41, 244, 245]. В случае водных растворов добавление электролитов уменьшает степень ассоциации молекул красителей [246], в случае спиртовых растворов соли (электролиты) не влияют на ассоциационный процесс [247], а вызывают дополнительное ориентационное спектральное уширение. Для родамина 6Ж в смесях полярных и неполярных растворителей добавление в раствор солей разрушает сложные ассоциаты на мономеры, что указывает на то, что ассоциация молекул этого соединения в малополярных средах осуществляется за счет ионных пар [137, 248]. Уменьшение степени ассоциации красителей наблюдается при добавлении в раствор циклодекстринов и водорастворимых полимеров [249]. Появились данные об усилении ассоциации родминовых красителей при высоких (до 10 кбар) давлениях [250, 251].

Молекулярной агрегации красителей и ее физико-химическим проявлениям в настоящее время уделяется большое внимание исследователей, работающих в области квантовой электроники, спектроскопии, фотохимии, молекулярной биологии и др. Это связано как с широким применением красителей, так и с богатыми перспективами использования в качестве элементов, перерабатывающих информацию, быстродействующих запоминающих устройств и т.п. отдельных органических молекул и их агрегатов. Исследование фотоники агрегатов молекул красителей позволит в дальнейшем осуществлять управление излучательной и безызлучательной релаксацией возбужденных состояний органических молекул на структурном уровне.

Относительно спектрально-люминесцентных проявлений агрегации в литературе сложились определенные воззрения на основе ряда теорий, которые в той или иной мере согласуются с экспериментальными данными. Установлено для многих соединений влияние агрегации на вероятность различных переходов в молекулярных системах, общепринятой становится точка зрения, что наряду с димерами при определенных условиях образуются сложные ассоциаты с характерными оптическими свойствами. В общих чертах решены вопросы влияния микроокружения растворителя на структуру агрегатов и их спектрально-люминесцентные характеристики. Много внимания уделяется люминесцентной способности агрегатов красителей. Активно начали исследоваться ассоциированные молекулы в полимерных средах. Решенной в общих чертах с учетом молекулярной агрегации следует считать проблему концентрационной деполяризации и тушения люминесценции растворов красителей. Имеется обширный материал по развитию ассоциационного процесса в растворах большого ряда красителей и влияния на него различных факторов.

Однако несмотря на наличие большого числа экспериментальных данных, до сих пор отсутствует единая точка зрения на природу изменений спектральных характеристик молекул при их ассоциации. Выяснение этого вопроса открывает возможность для решения обратной задачи — установления природы и энергетики межмолекулярных взаимодействий при агрегации молекул красителей. Не ясна причина утраты люминесцентной способности агрегатов, требует выяснения структура сложных ассоциатов красителей, их фотохимические свойства (в том числе и димеров). Для этого необходимо установить орбитальную структуру возбужденных электронных состояний ассоциированных молекул. Следует отметить, что несмотря на выяснение общих закономерностей оптических проявлений агрегации, индивидуальные свойства соединений зачастую играют решающую роль в этих проявлениях. Поэтому пока не представляется возможным провести достаточно полный анализ результатов исследования агрегации по классам красителей, так как многие вопросы (влияние среды, структурных особенностей молекул красителей, природы противоиона и т.п.) изучаются эпизодически. Закономерности, связывающие строение агрегатов и их спектрально-люминесцентные характеристики, установлены в основном только для димеров и упорядоченных *J*-агрегатов, а для сложных ассоциатов эта проблема требует еще своего решения. Установление этих закономерностей дает возможность более эффективно использовать органические красители, поэтому исследования агрегации их молекул и ее влияния на спектрально-люминесцентные свойства растворов остается актуальной задачей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Южаков В.И. // Успехи химии. 1979. Т. 48, № 11. С. 2007–2033.
2. Франк-Каменецкий М.Д., Лукашин А.В. // Успехи физ. наук. 1979. Т. 116. № 3. С. 193–229.
3. Alessandro, Del Re Giuseppe // Chem. Phys. 1978. V. 28. № 1–2. P. 155–165.
4. Knapp E.W., Scherer P.O., Fischer S.F. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 111. № 4–5. P. 481–486.
5. Scherer P.O., Fischer S.F. Time resolved Vibr. Spectrosc. Proc. II. Int. Conf. Emil-Warburg Symp. Bayreuth-Bischofsgrun. June 3–7, 1985. Berlin ets. 1985. P. 297–300.

6. Friesner R., Silbey R. // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 84. № 2. P. 365–369.
7. Friesner R., Silbey R. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. № 12. P. 5630–5639.
8. Gianneschi L.P., Cant A., Kuruscsev T. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1976. V. 72. № 11. P. 2095–2104.
9. Gianneschi L.P., Cant A., Kuruscsev T. // Ibid. 1977. V. 73. № 5. P. 664–668.
10. Fornasiero D., Kuruscsev T. // Ibid. 1986. V. 80. № 1. P. 15–19.
11. Jones G.R., Duddell D.A., Murray et al. // Ibid. 1984. V. 80. № 10. P. 1181–1199.
12. Scharf B., Band Y.B. // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 98. № 2. P. 125–128.
13. Кузьмицкий В.А., Кравчук О.В., Соловьев К.Н. // Журн. прикл. спектроскопии. 1980. Т. 33. № 2. С. 326–337.
14. Кузьмицкий В.А. // Там же. 1983. Т. 38. № 2. С. 267–273.
15. Кузьмицкий В.А., Соловьев К.Н. // Там же. 1985. Т. 43. № 6. С. 959–967.
16. Кузьмицкий В.А. // Там же. 1983. Т. 38. № 3. С. 424–428.
17. Круглова Е.Б., Педаш Ю.Ф., Круглов В.О. // Там же. 1990. Т. 52. № 1. С. 159–163.
18. Arbeloa L.I. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1981. V. 77. № 10. P. 1725–1733.
19. Brignoli C.A., De Voe H. // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. № 24. P. 2570–2575.
20. Южаков В.И., Бойцов В.М. // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия. 1986. Т. 27. № 4. С. 58–61.
21. Kamiya M. // Chem. Phys. 1989. V. 138. № 1. P. 11–23.
22. Брюханов В.В., Кецле Г.А., Левшин Л.В. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1978. Т. 42. № 2. С. 393–398.
23. Брюханов В.В., Кецле Г.А., Левшин Л.В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1978. Т. 28. № 2. С. 262–267.
24. Chibisov A.K., Slavnova T.D. // J. Photochemistry. 1978. V. 8. № 3. P. 285–297.
25. Брюханов В.В., Кецле Г.А., Левшин Л.В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1978. Т. 28. № 4. С. 741–747.
26. Витухновский А.Г., Жевандров Н.Д. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1978. Т. 42. № 2. С. 323–327.
27. Itoh K., Chiyokawa Y., Nakao M., Honda K. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 6. P. 1620–1627.
28. Roberts E.R., Drickamer H.G. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 14. P. 3092–3095.
29. Kemnitz K., Tamai N., Yamazaki I. et al. // Ibid. 1986. V. 90. № 21. P. 5094–5101.
30. Anfinrud P.A., Hart D.E., Hedstrom J.F., Struve W.S. // Ibid. 1986. V. 90. № 14. P. 3116–3123.
31. Южаков В.И., Абросимова Н.В. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 3. С. 630–634.
32. Южаков В.И., Левшин Л.В., Шекунов В.А. // Там же. 1989. Т. 63. № 2. С. 415–419.
33. Левшин Л.В., Салецкий А.М., Южаков В.И. // Журн. структур. химии. 1985. Т. 26. № 6. С. 95–99.
34. Горбунов Б.З., Козлов В.С., Наберухин Ю.И. // Там же. 1975. Т. 16. № 5. С. 808–815.
35. Arbeloa L.I., Ojeda R.P. // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 87. № 6. P. 556–560.
36. Arbeloa L.I., Ojeda R.P. // Ibid. 1981. V. 79. № 22. P. 347–350.
37. Аристов А.В., Шевандин В.С. // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 58, № 3. С. 555–558.
38. Smirl A.L., Clark J.R., Van Stryland E.W. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 2. P. 631–640.
39. Рапопорт В.А., Хрусталева А.З., Яковлев М.Д. // Оптика и спектроскопия. 1979. Т. 47. № 3. С. 496–501.
40. Грачев А.В., Пономарев А.Н., Южаков В.И. // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 4. С. 459–464.
41. Knof J., Theiss F.-J., Weber J. // Z. Naturforsch. 1978. V. 33A. № 1. P. 98–103.
42. Дубинин Н.В., Блинов Л.М., Яблонский С.В. // Оптика и спектроскопия. 1978. Т. 44. № 4. С. 807–809.
43. Мельцер-Шафран Л.В., Рапопорт В.Л. // Вестник ЛГУ. 1982. № 10. С. 82–87.
44. Дубинин Н.В. // Оптика и спектроскопия. 1977. Т. 43. № 1. С. 91–94.
45. Яковлев М.Д., Рапопорт В.А. // Там же. 1983. Т. 55. № 6. С. 1073–1075.
46. Веселков А.Н., Дымант Л.Н., Куликов Е.Л. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 8. С. 1101–1108.
47. Веселков А.Н., Дымант Л.Н., Древалъ С.С. // Теорет. и эксперим. химия. 1987. Т. 23. № 3. С. 373–376.
48. Hamada K., Kubota H., Ishimura A., Iijima T. // Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1985. V. 89. № 8. S. 859–863.

49. Hamada K., Take S., Iijima T., Amiya S. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1986. V. 82. № 10. P. 3141–3148.
50. Stoyanov S., Deligeorgiev T., Simov D. // J. Molecular Structure. 1984. V. 115. P. 363–366.
51. Nikolov P., Fratev F., Petkov I., Markov P. // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 83. № 1. P. 170–173.
52. Wisniewski-Knittel T., Kilp T. // Ibid. 1983. V. 96. № 3. P. 352–356.
53. Hoshi T., Okubo J., Sakaguchi Y. et al. // Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1989. B. 93. № 6. S. 800–805.
54. Fornili S.L., Sgroi G., Palumbo L., Izzo V. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1985. V. 81. № 1. P. 255–258.
55. Tamal N., Masuhara H., Mataga N. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 22. P. 4461–4467.
56. Xu D., Neckers D.C. // J. Photochem. and Photobiology. A.: Chemistry. 1987. V. 40. № 2–3. P. 361–370.
57. Valdes-Aguilera O., Neckers D.C. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 15. P. 4286–4289.
58. Луняка К.В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1988. Т. 49. № 3. С. 435–440.
59. Астапов С., Афанасиди Л.М., Малкес Л.Я. // Там же. 1980. Т. 32. № 6. С. 1042–1046.
60. Гуринович Г.П., Лосев А.П., Сагун Е.И. // Там же. 1977. Т. 26. № 6. С. 1028–1034.
61. Гуринович Г.П., Зенькевич Э.И., Лосев А.П., Сагун Е.И. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1983. Т. 47. № 7. С. 1410–1413.
62. Гуринович Г.П., Зенькевич Э.И., Лосев А.П. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 1984. Т. 41. № 3. С. 446–455.
63. Зенькевич Э.И., Шульга А.М., Гуринович Г.П. и др. // Там же. 1985. Т. 42. № 2. С. 207–213.
64. Зенькевич Э.И., Черноок А.В., Шульга А.М. и др. // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 9. С. 1183–1191.
65. Зенькевич Э.И., Саржевская М.В. // Биофизика. 1979. Т. 24. № 4. С. 771.
66. Зенькевич Э.И., Саржевская М.В., Витовцева Т.В., Кочубеев Г.А. // Молекуляр. биология. 1981. Т. 15. № 1. С. 145–153.
67. Сагун Е.И., Гуринович Г.П., Лосев А.П., Зенькевич Э.И. // Изв. АН ЭССР. Физика, математика. 1982. Т. 32. № 2. С. 170–173.
68. Гуринович Г.П., Зенькевич Э.И., Сагун Е.И., Шульга А.М. // Оптика и спектроскопия. 1984. Т. 56. № 6. С. 1037–1043.
69. Зенькевич Э.И., Черноок А.В., Шульга А.М. и др. // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 7. С. 891–901.
70. Дворников С.С., Соловьев К.М., Цвирко М.П. // Журн. прикл. спектроскопии. 1983. Т. 38. № 5. С. 798–803.
71. Brookfield R.L., Ellul H., Harriman A., Porter G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1986. V. 82. № 12. P. 219–233.
72. Greiner S.P., Winzenburg J., Von Maltzan B. et al. // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 115. № 1. P. 93–98.
73. Паханциль Ю. // Изв. АН ЭССР. Физика, математика. 1986. Т. 35. № 4. С. 416–423.
74. Бривина Л.П., Гинзбург С.Ф., Попомарев Г.В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1978. Т. 29. № 4. С. 691–695.
75. Капо К., Nakajima T., Takei M., Hashimoto S. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1987. V. 60. № 4. P. 691–695.
76. Brookfield R.L., Ellul H., Harriman A. // J. Photochem. 1985. V. 31. № 1. P. 97–103.
77. Удальцов А.В., Пшежецкий В.С. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 2. С. 199–203.
78. Пшежецкий В.С., Удальцов А.В. // Высокомолекуляр. соединения. 1988. А30. № 1. С. 1470–1475.
79. Удальцов А.В., Пшежецкий В.С. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 12. С. 1656–1660.
80. Удальцов А.В., Неверов К.В., Пшежецкий В.С., Красновский А.А. // Там же. 1990. Т. 9. № 4. С. 2416–2423.
81. Clark R.N., Hobard D.R., Leenstra W.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 9. P. 2416–2423.
82. Pellin M.J., Wasielewski M.R., Kaufman K.J. // Ibid. 1980. V. 102. № 6. P. 1868–1873.
83. Рева М.Г., Рыжиков Б.Д., Сенаторова Н.Р. // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия. 1980. Т. 21. № 3. С. 63–67.

84. Рева М.Г., Левшин Л.В., Рыжиков Б.Д. // Журн. прикл. спектроскопии. 1980. Т. 33. № 4. С. 668–674.
85. Левшин Л.В., Рева М.Г., Рыжиков Б.Д. // Там же. 1981. Т. 34. № 4. С. 656–662.
86. Левшин Л.В., Рева М.Г., Рыжиков Б.Д. // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия. 1981. Т. 22. № 4. С. 75–77.
87. Левшин Л.В., Рева М.Г., Рыжиков Б.Д. // Там же. 1981. Т. 22. № 4. С. 71–74.
88. Рева М.Г., Левшин Л.В., Рыжиков Б.Д. // Журн. прикл. спектроскопии. 1980. Т. 33. № 5. С. 899–903.
89. Рева М.Г., Левшин Л.В., Рыжиков Б.Д. // Оптика и спектроскопия. 1981. Т. 50. № 3. С. 561–568.
90. Рыжиков Б.Д., Горбунова Л.Ю., Каравичева Т.П. // Журн. прикл. спектроскопии. 1984. Т. 41. № 6. С. 1039–1041.
91. Глаголева О.Н., Рева М.Г., Рыжиков Б.Д. // Там же. 1982. Т. 36. № 5. С. 776–780.
92. Левкоев И.И. Органические вещества в фотографических процессах. М.: Наука, 1982. 368 с.
93. Шапиро Б.И. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1981. Т. 26. № 3. С. 208–220.
94. Шапиро Б.И. // Там же. 1989. Т. 34. № 4. С. 254–266.
95. Деркачева Л.Д. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1956. Т. 20. № 4. С. 410–418.
96. Herz A.H. // Photogr. Sci. Eng. 1974. V. 18. № 3. P. 323–335.
97. Stiel H., Teuchner K., Begker W. et al. // Molecular Structure. 1984. V. 114. P. 351–354.
98. Власкин В.И., Низамов Р., Захидов У. // Журн. прикл. спектроскопии. 1989. Т. 50. № 6. С. 295–299.
99. Богданов В.Л., Викторова Е.Н., Куля С.В., Спиро А.С. // Письма в ЖЭТФ. 1991. Т. 53. № 2. С. 100–103.
100. Закиров Р.Р., Кожушнер М.А., Хайрутдинов Р.Ф. // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 3. С. 361–368.
101. Блинов Л.М. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 8. С. 1263–1300.
102. Duschi C., Losche M., Miller A. et al. // Thin Solid Films. 1985. V. 133. № 1. P. 65–72.
103. Kawaguchi T., Iwata K. // Thin. Solid Films. 1988. V. 165. № 1. P. 323–336.
104. Penner T.L. // J. Chem. Phys. 1988. V. 85. № 11–12. P. 1081–1084.
105. Mizzahi V., Stegeman G., Knoll W. // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 156. № 4. P. 392–396.
106. Гевод В.С., Ксенжек О.С., Решетняк И.Л. // Биологич. мембраны. 1988. Т. 56. № 12. С. 1237–1269.
107. Tanaka M., Nakazawa N., Tanaka I. // Chem. Phys. 1985. V. 97. № 3. P. 457–463.
108. Takahashi K., Obi K., Tanaka I. // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 154. № 3. P. 223–227.
109. Sturmer D.M. // The Chemistry of Heterocyclic Compounds. V. 30. Wiley. New York. 1977. P. 441.
110. Hada H., Hanawa R., Hanagachi A., Yonezawa Y. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 4. P. 560–562.
111. Era M., Hayashi S., Tsutsui T. et al. // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 130. № 1–2. P. 53–58.
112. Nakashima N., Tsuge A., Kunitake T. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1985. № 1. P. 41–42.
113. Kunitake T. // New J. Chem. 1987. V. 11. № 2. P. 141–147.
114. Yonezawa Y., Mobius D., Kuhn H. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1986. B. 90. № 12. S. 1183–1188.
115. Ando E., Miyazaki J., Uorimoto K. et al. // Thin Solid Films. 1985. V. 133. № 1. P. 21–28.
116. Yamazaki T., Tamai N., Yamazaki I. // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 124. № 4. P. 326–330.
117. Kopainsky B., Hallermeier J.K., Kaiser W. // Ibid. 1982. V. 87. № 1. P. 7–10.
118. Kopainsky B., Hallermeier J.K., Kaiser W. // Ibid. 1981. V. 83. № 3. P. 498–502.
119. Kopainsky B., Kaiser W. // Ibid. 1982. V. 88. № 4. P. 357–361.
120. Лысенко Е.Р., Сухоруков В.Л., Вундерлих З. и др. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 10. С. 2768–2773.
121. Stiel H., Daehne S., Teuchner K. // J. Luminescence. 1988. V. 39. № 6. P. 351–357.
122. De Boer S., Vink K.J., Wiersma D.A. // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 137. № 2. P. 99–106.
123. Yu Z.X., Lu P.Y., Alfano R.R. // Chem. Phys. 1983. V. 79. № 2. P. 289–296.

124. Vaidyanathan S., Patterson L.K., Mobius D., Gruniger H.-R. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 3. P. 491–497.
125. Kasatani K., Ohashi M., Sato H. // Carbohydrate Research. 1989. V. 192. № 2. P. 197–214.
126. Mobius D., Kuhn H. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. № 10. P. 5138–5141.
127. Сапунов В.В., Цвирко А.П., Соловьев К.Н. // Журн. прикл. спектроскопии. 1985. Т. 42. № 2. С. 219–222.
128. Сапунов В.В., Цвирко А.П., Соловьев К.Н. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 7. С. 948–954.
129. Сапунов В.В. // Там же. 1989. Т. 8. № 6. С. 747–751.
130. Сапунов В.В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 53. № 5. С. 819–825.
131. Ищенко А.А., Василенко Н.П., Майданник А.Г., Балина Л.В. // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1988. № 2. С. 46–49.
132. Ищенко А.А., Василенко Н.П., Майданник А.Г., Балина Л.В. // Журн. орган. химии. 1989. Т. 25. С. 1086–1099.
133. Низамов Н., Хидирова Т.Ш., Захидов У. и др. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1990. Т. 54. № 3. С. 502–506.
134. Ishchenko A.A., Kramarenko F.G., Maydannic A.G. et al. // J. Int. Rec. Mater. 1991. V. 19. № 3. P. 219–231.
135. Ищенко А.А., Мушкало И.Л., Деревянко Н.А. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 1989. Т. 50. № 2. С. 237–243.
136. Ishchenko A.A., Mushkalo I.L., Derevyanko N.A. et al. // J. Int. Rec. Mater. 1989. V. 17. № 1. P. 39–51.
137. Низамов Н., Захидов У., Атаходжаев А.К. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 1982. Т. 36. № 3. С. 422–430.
138. Ищенко А.А., Мушкало И.Л., Деревянко Н.А. и др. // Там же. 1989. Т. 50. № 5. С. 772–779.
139. Ищенко А.А., Докучина А.Ф., Смирнова З.А., Толмачев А.И. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 6. С. 1407–1411.
140. Барашков Н.Н., Гундер О.А. Флуоресцирующие полимеры. М.: Химия. 1987. 233 с.
141. Грачев А.В., Ищенко А.А., Карева Е.И. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 52. № 4. С. 644–649.
142. А. с. № 1529975 СССР // Б.И. 1989. № 46.
143. Carre C., Longnot D. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. № 1. P. 485–493.
144. Безродный В.И., Бондар М.В., Пржонская О.В., Тихонова Е.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1990. Т. 54. № 8. С. 1476–1483.
145. Родченкова В.В., Цогоева С.А., Муравьева Т.М. и др. // Оптика и спектроскопия. 1986. Т. 60. № 1. С. 57–60.
146. Рамбиди Н.Г., Замалин В.М. // Поверхность. 1986. Т. 8. № 1. С. 5–30.
147. Грачев А.В., Пономарев А.Н., Южаков В.И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1991. Т. 54. № 3. С. 418–432.
148. Мильхикер П.Д., Нурмухаметов Р.Н. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 3. С. 640–644.
149. Грачев А.В., Пономарев А.Н., Южаков В.И. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 6. С. 780–784.
150. Marx J., Schiller K. // J. Pract. Chem. 1979. V. 321. № 1. P. 102–106.
151. Грачев А.В., Пономарев А.Н., Южаков В.И. Вращательная релаксация молекул красителей при их агрегации в полимерных средах. Препринт № 6/1991. Физический факт-МГУ им. М.В. Ломоносова. 1991. 5 с.
152. Щербо С.Н., Лукин Ю.В., Южаков В.И., Зубов В.П. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 6. С. 1672–1675.
153. Capolla N., Carre C., Loughnot D.J., Lessard R.A. // Applied Optics. 1989. V. 28. № 19. P. 4050–4052.
154. Акимов А.И., Левшин Л.В., Салецкий А.М., Южаков В.И. // Квантовая электроника. 1981. Т. 8. № 11. С. 2339–2344.
155. Ужинов Б.М., Южаков В.И., Доленко Т.А. // Там же. 1992. Т. 19. № 1. С. 7–17.
156. Jovin T.M., Marriott G., Clegg R.M., Arndt-Jovin D.J. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 3. S. 387–391.
157. Журавлев С.В., Левшин Л.В., Салецкий А.М., Южаков В.И. // Оптика и спектроскопия. 1984. Т. 56. № 6. С. 1044–1048.

158. Левшин Л.В., Салецкий А.М., Южаков В.И. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 3. С. 592–595.
159. Bojarski C., Obermiller G. // Acta Phys. Chem. 1975. V. A250. № 3. P. 389–411.
160. Рыжиков Б.Д., Салецкий А.М. // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия. 1991. Т. 32. № 4. С. 71–76.
161. Журавлев С.В., Зуауи А., Левшин Л.В., Салецкий А.М. // Теорет. и эксперим. химия. 1990. № 5. С. 600–605.
162. Южаков В.И., Салецкий А.М., Ужинов Б.М. // Журн. физич. химии. 1985. Т. 59. № 7. С. 1664–1667.
163. Левшин Л.В., Салецкий А.М. // Теорет. и эксперим. химия. 1990. Т. 26. № 6. С. 669–675.
164. Джумадинов Р.Х., Низамов А.Н., Умаров К.У., Низамов Н.Н. // Журн. прикл. спектроскопии. 1988. Т. 48. № 1. С. 156.
165. Бисенбаев А.К., Зуауи А., Левшин Л.В., Салецкий А.М. // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 12. С. 1721–1723.
166. Левшин Л.В., Салецкий А.М. // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия. 1990. Т. 31. № 4. С. 56–60.
167. Бисенбаев А.К., Зуауи А., Левшин Л.В., Салецкий А.М. // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 52. № 3. С. 424–429.
168. Shirai M., Hanatani Y., Tanaka M. // J. Macromol. Sci. Chem. 1985. V. A22. P. 279–292.
169. Левшин Л.В., Салецкий А.М. // Журн. прикл. спектроскопии. 1991. Т. 54. № 5. С. 773–777.
170. Левшин Л.В., Салецкий А.М. // Оптика и спектроскопия. 1991. Т. 70. № 3. С. 539–453.
171. Hamt S. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1985. V. 58. № 7. P. 2099–2106.
172. Neumann M.G., Gessner F., Oliveira V.A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1990. V. 86. № 21. P. 3551–3555.
173. Ghosh S., Monlik S.P., Das A.R. // Can. J. Chem. 1981. V. 59. № 16. P. 2449–2456.
174. Turner R., Cowman M.K. // Arch. Biochem. Biophys. 1985. V. 237. № 3. P. 253–259.
175. Козлов И.Н., Коява В.Т., Попечич В.И. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 1979. Т. 30. № 2. С. 271–276.
176. Penner T.L., Mobius D. // Thin Solid Films. 1985. V. 132. № 1–4. P. 185–192.
177. Зуауи А., Левшин Л.В., Салецкий А.М. // Оптика и спектроскопия. 1989. Т. 66. С. 301–304.
178. Южаков В.И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1979. Т. 31. № 6. С. 1103–1105.
179. Tulstrup E.W., Michl J. // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. № 1. P. 82–93.
180. Гайсенок В.А., Саржевский А.М. Анизотропия поглощения и люминесценции многоатомных молекул. Минск. 1986. 318 с.
181. Kenkre V.M., Tsironis G.P. // Chem. Phys. 1988. V. 128. № 1. P. 219–226.
182. Rahman T.S. Theory of Depolarization of Fluorescence in Molecular Aggregates. N.Y.: Univ. Rochester Press. 1977. 190 p.
183. Посудин Ю.И. // Укр. физ. журн. 1982. Т. 2. № 5. С. 655–659.
184. Прищепов А.С., Низамов Н. // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 59. № 6. С. 1361–1363.
185. Прищепов А.С., Заринов В.Д., Астапов С.И. // Там же. 1989. Т. 66. № 6. С. 1311–1315.
186. Chambers R.W., Kajiura T., Kearns D.R. // J. Phys. Chem. 1974. V. 74. № 4. P. 380–388.
187. Южаков В.И., Салецкий А.М. // Журн. прикл. спектроскопии. 1985. Т. 42. № 5. С. 762–766.
188. Lightner D.A., Reisinger M., Wijekoorn W.M.D. // J. Org. Chem. 1987. V. 52. № 24. P. 5391–5395.
189. Сюняев Р.З., Левшин Л.В., Рыжиков Б.Д. // Журн. прикл. спектроскопии. 1985. Т. 42. № 4. С. 579–582.
190. Dudeja J.P., Chopra S. // Indian J. Pure and Appl. Phys. 1977. V. 15. № 10. P. 736–738.
191. Pandya M.L., Machwe M.K. // Acta Phys. Acad. Sci. Hung. 1977. V. 42. № 3. P. 179–184.
192. Pandya M.L., Machwe M.K. // Acta Phys. Pol. 1979. V. A. 56. № 2. P. 283–287.
193. Pandya M.L., Machwe M.K. // Proc. Indian Nat. Sci. Acad. 1980. V. A46. № 2. P. 158–166.
194. Томин В.И., Рубинов А.Н. // Журн. прикл. спектроскопии. 1981. Т. 35. № 2. С. 237–251.
195. De Vries Reilingh D.N., Rettschnick R.P.H., Hoytink G.J. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 6. P. 2722–2727.
196. Law K.Y., Loufy R.O. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 3. P. 587–591.

197. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерения. М.: Изд-во МГУ, 1989. 278 с.
198. Penzkofer A., Lu Y. // Chem. Phys. 1986. V. 103. № 2–3. P. 399–405.
199. Penzkofer A., Leupacher W. // J. Luminescence. 1987. V. 37. № 2. P. 61–72.
200. Penzkofer A., Leupacher W., Bernd M. et al. // Chem. Phys. 1987. V. 115. № 1. P. 143–150.
201. Южаков В.И., Пащенко В.З. // Квантовая электроника. 1980. Т. 7. № 3. С. 613–615.
202. Акимов А.И., Левшин Л.В., Салецкий А.М. // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия. 1993. Т. 34. № 1.
203. Левшин Л.В., Салецкий А.М., Южаков В.И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1980. Т. 32. № 1. С. 41–48.
204. Журавлев С.В., Левшин Л.В., Салецкий А.М., Южаков В.И. // Оптика и спектроскопия. 1982. Т. 53. № 2. С. 245–251.
205. Pant T.C., Bhatt B.C., Pant D.D. // J. Luminescence. 1982. V. 27. № 4. P. 425–439.
206. Салецкий А.М., Левшин Л.В., Южаков В.И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1980. Т. 33. № 1. С. 100–106.
207. Сенаторова Н.Р., Левшин Л.В., Рыжиков Б.Д. // Там же. 1979. Т. 30. № 4. С. 658–661.
208. Немкович Н.А., Рубинов А.Н., Тошин В.И. // Письма в ЖТФ. 1980. Т. 6. С. 270–273.
209. Гулис И.М., Комяк А.И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1980. Т. 32. № 5. С. 897–902.
210. Левшин Л.В., Салецкий А.М., Южаков В.И. // Оптика и спектроскопия. 1983. Т. 54. № 3. С. 807–813.
211. Левшин Л.В., Салецкий А.М., Южаков В.И. // Квантовая электроника. 1983. Т. 10. № 7. С. 1413–1419.
212. Южаков В.И. // Там же. 1986. Т. 13. № 6. С. 1118–1131.
213. Бодунов Е.Н. // Журн. прикл. спектроскопии. 1977. Т. 26. № 6. С. 1123–1125.
214. Bojarski C. // J. Luminescence. 1979. V. 10. № 4. P. 373–378.
215. Bojarski C. // Ibid. 1972. V. 5. № 6. P. 413–429.
216. Dudkiewicz J. // Acta Univ. Szeged. Acta. Phys. Chem. (Hungary) 1981. V. 27. № 1–4. P. 17–24.
217. Dudkiewicz J. // J. Luminescence. 1982. V. 26. № 3. P. 273–280.
218. Dudkiewicz J. // Acta Phys. Polon. 1980. V. A58. № 2. P. 227–236.
219. Dudkiewicz J. // Ibid. 1984. V. A65. № 4. P. 325–326.
220. Bojarski C., Grabowska E. // Acta. Phys. Hung. 1979. V. 46. № 2. P. 113–123.
221. Twardowski R., Bojarski C. // Z. Naturforsch. 1980. B. 35A. № 3. S. 345–349.
222. Grabowska E., Turzuk J., Bojarski C. // Acta Phys. Polon. 1980. V. A57. № 5. P. 753–764.
223. Bojarski C., Grabowski F. // Ibid. 1981. V. A260. № 3. P. 397–406.
224. Bojarski C., Zurkowska G., Turzuk J. // Z. Naturforsch. 1982. V. 37A. № 1. P. 74–77.
225. Бодунов Е.Н., Малышев В.А., Шахвердов Т.А. // Оптика и спектроскопия. 1986. Т. 60. № 1. С. 86–92.
226. Loring R.F., Andersen H.C., Fayer M.D. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 4. P. 2015–2027.
227. Marx J., Scholler K. // Wiss Z. Techn. Hochsch. Leuna-Mersebg, 1978. B. 20. № 1. S. 40–44.
228. Сапунов В.В., Цвирко М.П., Соловьев К.Н. // Журн. прикл. спектроскопии. 1985. Т. 42. № 2. С. 219–222.
229. Южаков В.И., Грачев А.В., Пономарев В.Н. // Оптика и спектроскопия. 1990. Т. 68. № 1. С. 69–74.
230. Arbeloa L.I. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1981. V. 77. № 10. P. 1735–1742.
231. Arbeloa F.L., Ojeda P.R., Arbeloa L.I. // J. Luminescence. 1989. V. 44. № 1. P. 105–112.
232. Arbeloa F.L., Ojeda P.R., Arbeloa L.I. // J. Photochem. and Photobiology. A.: Chemistry. 1988. V. 45. № 3. P. 313–323.
233. Arbeloa L.I., Estevez M.J., Arbeloa F.L. // J. Luminescence. 1991. V. 48–49. № 1. P. 405–409.
234. Arbeloa F.L., Ojeda P.R., Arbeloa L.I. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1988. V. 84. № 12. P. 1903–1912.
235. Arbeloa F.L., Gonzales I.L., Ojeda P.R., Arbeloa L.I. // Ibid. 1982. V. 78. № 7. P. 982–994.
236. Ojeda P.R., Kalime A.I.A., Ramon O.J., Arbeloa L.I. // Ibid. 1988. V. 84. № 1. P. 1–8.
237. Arbeloa L.I. // J. Photochem. 1982. V. 18. № 2. P. 161–168.
238. Arbeloa F.L., Urrecha A., Arbeloa L.I. // J. Chem. Phys. 1989. V. 130. № 1–3. P. 371–378.
239. Plant A.L. // Photochem and Photobiology. 1986. V. 44. № 4. P. 453–459.
240. Салецкий А.М., Южаков В.И. // Квантовая электроника. 1985. Т. 12. № 2. С. 294–305.

241. *Knof J., Theiss F.-J., Weber J.* // *Z. Naturforsch.* 1978. V. A33. № 1. P. 98–103.
242. *Салецкий А.М., Южаков В.И., Примаков В.И.* // *Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия.* 1983. Т. 24. № 6. С. 78–81.
243. *Краснощечков В.М., Николаев А.Б., Аристов А.В. и др.* // *Оптика и спектроскопия.* 1983. Т. 54. № 1. С. 118–122.
244. *Kapoor R.C., Jain M.K., Mishra V.N.* // *J. Luminescence*, 1981. V. 22. № 4. P. 429–439.
245. *Katsumitu H., Iwao S., Kwak Jan C.T., Zhisheng G.* // *Colloids and Surfaces.* 1990. V. 50. P. 309–320.
246. *Голубев С.И., Левишин Л.В., Рева М.Г., Рыжиков Б.Д.* // *Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия.* 1981. Т. 22. № 6. С. 60–64
247. *Южаков В.И., Наумов А.В.* // *Журн. физ. химии.* 1986. Т. 60. № 10. С. 2518–2521.
248. *Салецкий А.М., Шекунов В.А., Южаков В.И.* // *Теорет. и эксперим. химия.* 1987. Т. 23. № 3. С. 368–372.
249. *Асимов М.М., Чувев В.П., Коваленко С.Н. и др.* // *Оптика и спектроскопия.* 1991. Т. 70. № 3. С. 644–646.
250. *Roberts E.R., Drickamer H.G.* // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. № 14. P. 3092–3095.
251. *Drickamer H.G.* // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1982. V. 33. P. 25–47.

Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова,
физический факультет

AGGREGATION OF DYE MOLECULES AND ITS EFFECT ON SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF SOLUTIONS

Yuzhakov V.I.

The review covers and summarizes the major results of recently conducted research on molecular aggregation of organic dyes and pigments in solutions. The sufficient attention has been attracted to the association effect towards photo-energetics of dye molecules. Brief consideration of theoretical research on the spectral-luminescent properties of molecular aggregates has been presented. The research on the anisotropy of absorption and aggregates emission have been discussed. Critical analysis of the studies on concentrational depolarisation and on concentrational fluorescence quenching in dye solutions has been undertaken. The results of research on the mixed association of dye molecules and its effect on the lasing solution characteristics have been given. Physico-chemical conditons influencing the efficiency of assoocation process have been considered.

The bibliography includes 251 references.