

## ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 535.371

## КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ОРИЕНТИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ

А. В. Грачев, В. И. Южаков

(кафедра общей физики)

Обнаружена зависимость степени ориентации молекул красителей в растянутых пленках поливинилового спирта от их концентрации. Изучены особенности миграции энергии электронного возбуждения между молекулами красителей в изотропных и ориентированных полимерных матрицах при изменении их концентрации. Полученные результаты можно объяснить тем, что при ориентации молекул активатора в полимерной матрице происходит частичное уменьшение спектрального неоднородного уширения электронных уровней люминесцирующих молекул.

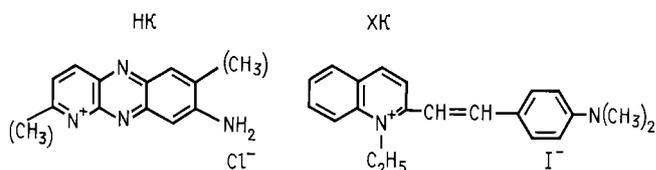
Исследование оптических свойств ориентированных молекул красителей дает возможность получить дополнительные сведения об их фотофизических процессах, в частности о направлении моментов электронных переходов, о характере межмолекулярных взаимодействий и процессах переноса энергии электронного возбуждения в полимерных средах, активированных органолюминофорами [1, 2]. Это имеет большое практическое значение для создания материалов с заданными свойствами: например, использование ориентированных молекулярных систем позволяет повысить КПД лазера и плавно перестраивать по длине волны генерируемое излучение [3]. Для определения указанных свойств красителей зачастую необходимо знать, как влияет концентрация люминофоров на фотофизические свойства ориентированных молекулярных систем. В литературе сведений об этом недостаточно.

Существует несколько способов получения анизотропных молекулярных систем, в частности растяжение полимерных пленок [4]. Теория дихроизма молекул, частично ориентированных в таких пленках, позволила предложить методы определения ориентации молекул красителей.

В настоящей работе экспериментально исследовано влияние растяжения полимерных пленок с различной концентрацией внедренных в них молекул красителей на пространственную ориентацию этих молекул, спектрально-люминесцентные характеристики таких молекулярных систем и эффективность безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения.

### Методика и объекты

В настоящей работе приведены результаты для двух красителей: 3-амино-6-диметиламино-2-метилфенозин гидрохлорид — нейтральный красный (НК) и 2-[4-(диметиламино)стирил]-1-этилхиолин иодид — хинальдиновый красный (ХК), структурные формулы которых имеют следующий вид:



Молекулы красителей внедрялись в полимерные матрицы поливинилового спирта (ПВС), пленки которого прозрачны в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра в большом интервале температур и при значительных механических деформациях (растяжении). Красители растворялись в 10% водном растворе ПВС, затем такой раствор выливался на строго горизонтальные стеклянные подложки и высушивался до образования полимерной пленки.

Ориентированные системы молекул красителей получали путем медленного растяжения пленок при температуре 80°C, которая соответствует эластичному состоянию полимера. Растяжение в 6–7 раз осуществлялось с помощью специального устройства. При такой степени растяжения полимерных пленок достигается максимальная степень ориентации внедренных в них молекул красителей [5]. Толщина пленок измерялась с помощью светового микроскопа МГИ-6 с точностью до 2 мкм и варьировалась в пределах 20 ÷ 40 мкм.

Электронные спектры поглощения исследуемых молекулярных систем регистрировались на спектрофотометре Spexord M-40, а спектры флуоресценции и ее возбуждения — на спектрофлуориметре Jobin Yvon 3CS. Кинетики флуоресценции красителей, из которых определялось время жизни возбужденного состояния люминофоров, изучались на пикосекундном флуориметре, основу которого составляли твердотельный лазер на YAG-Nd с пассивной синхронизацией мод и электронно-оптическая камера с многоканальным оптическим анализатором. Для определения относительных значений квантового выхода флуоресценции исследуемых органолюминофоров использовались стандартные методики [6].

Степень ориентации молекул красителей определялась с помощью дихроичного отношения, полученного в работе [7]:

$$\frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}} = \frac{f \cos^2 \gamma + (1-f)/3}{(f \sin^2 \gamma)/2 + (1-f)/3}, \quad (1)$$

где  $D_{\parallel}$  и  $D_{\perp}$  — значения оптической плотности образцов, полученные при их облучении линейно поляризованным светом, когда вектор  $\mathbf{E}$  соответственно параллелен и перпендикулярен оси ориентации молекул красителей,  $\gamma$  — угол между направлением момента перехода и продольной осью молекулярного скелета, которая ориентируется вдоль направления растяжения полимерной пленки,  $f$  — доля молекул красителя, полностью ориентированных вдоль оси растяжения полимерной пленки. Угол  $\gamma$  для многих вытянутых молекул органических красителей близок к нулю [8] и не зависит от их концентрации. Цель нашего исследования состояла в определении концентрационной зависимости степени ориентации, поэтому угол  $\gamma$  при ее расчетах был положен равным нулю.

Относительная погрешность измерений спектрально-люминесцентных характеристик не превышала 5%. Однако погрешность построенных концентрационных зависимостей величин квантового выхода, длительности и параметра анизотропии люминесценции достигала 20% вследствие неточности определения концентрации молекул красителей в пленках.

### Результаты и их обсуждение

Расчеты, выполненные с помощью соотношения (1), показали, что степень ориентации молекул органолюминофоров вдоль направления растяжения пленок зависит не только от молекулярной геометрии красителей, но и от их концентрации, причем характер последней зависимости различен для разных красителей. Так, на рис. 1 приведены рассчитанные значения  $f$  в зависимости от концентрации красителей НК и ХК в ориентированных полимерных пленках. Как видно из рис. 1, степень ориентации молекул НК растет с увеличением концентрации, а молекул ХК падает. Этот результат отличается от приведенного в работе [9] (независимость степени ориентации молекул в пленках ПВС от концентрации). Результат, полученный в [9], может быть связан с тем, что при повышении температуры, необходимом для растяжения полимерных пленок, активированными некоторыми красителями (например, акридиновыми соединениями), происходит разрушение ассоциированных молекул, что подтверждается необратимыми изменениями электронных спектров поглощения [10]. В связи с этим нами были тщательно изучены концентрационные изменения спектров поглощения НК и ХК в водных растворах и твердых матрицах ПВС. Оказалось, что для данных красителей форма спектров поглощения в полимере сохраняется при нагревании пленок ПВС до 80 °С

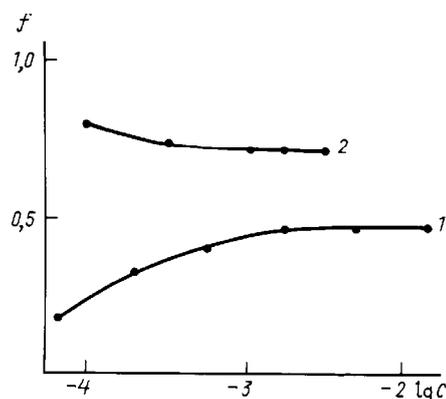


Рис. 1. Зависимости доли ориентированных молекул красителей  $f$  от концентраций красителей  $C$  для НК (1) и ХК (2)

и практически не изменяется во всем диапазоне исследуемых концентраций ( $10^{-4}$ – $10^{-2}$  моль/л).

Однако в водном растворе ПВС форма спектров поглощения этих красителей в значительной степени зависит от их концентрации. При концентрациях меньших  $10^{-4}$  моль/л спектр поглощения НК в водном растворе ПВС совпадает со спектром в пленке ( $\lambda_{\max} = 505$  нм). При увеличении концентрации НК в растворе возникает новая коротковолновая полоса с  $\lambda_{\max} = 467$  нм, обусловленная поглощением ассоциатов НК. При образовании твердых пленок эта полоса исчезает, что свидетельствует о частичном разрушении ассоциатов НК при образовании твердого полимера ПВС.

Спектры поглощения ХК в водном растворе ПВС при увеличении концентрации красителя смещаются в коротковолновую область от  $\lambda_{\max} = 524$  нм ( $C \sim 10^{-5}$  моль/л) до  $\lambda_{\max} = 513$  нм ( $C \approx 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л). В пленке ПВС полоса поглощения ХК имеет один максимум при  $\lambda = 548$  нм во всем диапазоне исследуемых концентраций.

Форма спектров флуоресценции исследованных красителей остается постоянной при всех концентрациях как в водном растворе ПВС, так и в пленках (это значит, что в таких системах флуоресцируют только мономерные молекулы), однако для пленок наблюдается смещение максимума флуоресценции в сторону длинных волн при увеличении концентрации красителей. Это смещение связано с тем, что электронные спектры молекул красителей, внедренных в полимерные матрицы, характеризуются значительным межцентровым неоднородным уширением [11]. Перенос энергии электронного возбуждения в таких системах носит направленный характер: от люминесцирующих центров (молекула люминофора + сольватная оболочка) с большими значениями частоты чисто электронного перехода к центрам с меньшими ее значениями. При увеличении длины волны возбуждающего света эффективность безызлучательного переноса энергии в такой системе должна уменьшаться, что приводит к возрастанию анизотропии испускания, которая характеризуется параметром  $r = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + 2I_{\perp})$ , где  $I_{\parallel}$  и  $I_{\perp}$  — интенсивности компонент поляризованной люминесценции

с вектором  $\mathbf{E}$ , направленным соответственно параллельно и перпендикулярно вектору  $\mathbf{E}_{\text{ex}}$  возбуждающего линейно поляризованного излучения. Это подтверждается экспериментальными зависимостями параметра анизотропии люминесценции неориентированных пленок, активированных НК и ХК, от длины волны возбуждающего света (рис. 2) для двух различных концентраций красителей. Для обоих красителей в изотропных пленках с большей концентрацией, при которой происходит безызлучательный перенос энергии, значения  $r$  с увеличением  $\lambda_{\text{ex}}$  возрастают и приближаются к значениям  $r$  для пленок с низкими концентрациями красителей, в которых эффективность переноса возбуждения (основной деполяризующий фактор) очень незначительна и их люминесценция характеризуется большими значениями  $r$ .

Для ориентированных образцов с этими же концентрациями красителей значения  $r$  практически постоянны при изменении  $\lambda_{\text{ex}}$  (см. рис. 2). Это указывает на то, что в процессе растяжения полимерных пленок молекулы люминофоров выстраиваются в некотором порядке по отношению к полимерным звеньям и разброс значений частот чисто электронного перехода уменьшается, а значит, растяжение пленок приводит к частичному уменьшению неоднородного спектрального уширения. Этот вывод был сделан и в работе [12], где исследовался триафлавин в пленках ПВС.

Для пленок, активированных красителем ХК, неоднородное уширение электронных спектров слабее, чем для пленок с НК, что выражается в меньшем наклоне кривых  $r(\lambda_{\text{ex}})$  (см. рис. 2). Действительно, как показано в работе [13], полимерные цепи по-разному влияют на ориентацию внедренных в полимер различных молекул органических красителей. Из рис. 1 видно, что для молекул ХК степень

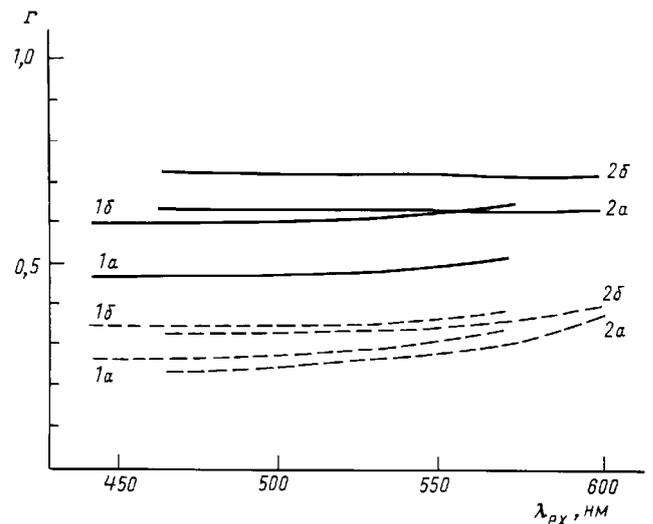


Рис. 2. Зависимости параметра анизотропии люминесценции от длины волны возбуждающего излучения для изотропных (штриховые кривые) и ориентированных (сплошные) пленок ПВС, активированных красителем НК (кривые 1) и ХК (кривые 2) при  $C \approx 3 \cdot 10^{-3}$  моль/л (индекс «а») и  $\sim 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л (индекс «б»)

ориентации при растяжении пленок более значительна, чем для молекул НК.

Ориентированные молекулярные системы являются удобными моделями для исследования процессов переноса энергии, так как константа переноса, согласно теории Фростера [14], зависит от взаимной ориентации донорных и акцепторных молекул.

На рис. 3, а приведены концентрационные зависимости относительных величин квантового выхода  $B/B_0$  флуоресценции, длительности флуоресценции  $\tau/\tau_0$ , анизотропии излучения  $r/r_0$  для красителя НК в пленках ПВС и (для сравнения) в водных растворах ПВС, а на рис. 3, б — аналогичные зависимости для

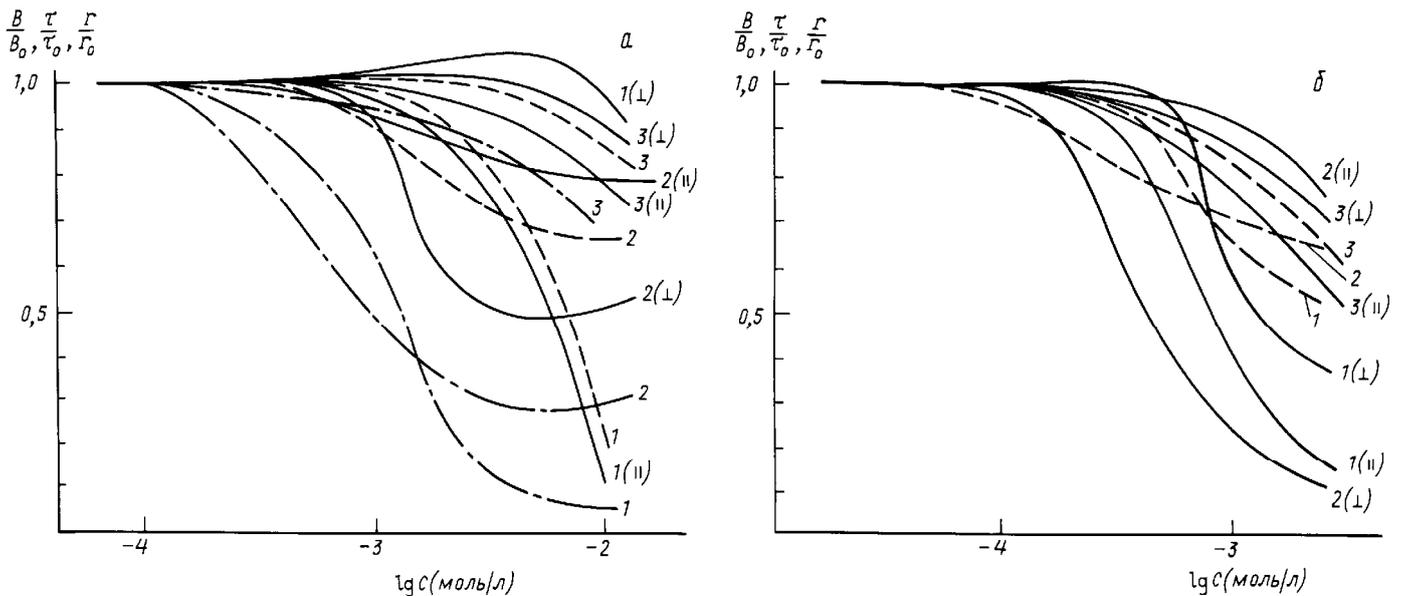


Рис. 3. Концентрационные зависимости относительных величин квантового выхода флуоресценции  $B/B_0$  (кривые 1), параметра анизотропии излучения  $r/r_0$  (кривые 2), длительности флуоресценции  $\tau/\tau_0$  (кривые 3) для красителей НК (а) и ХК (б) в изотропных (штриховые кривые) и ориентированных (сплошные) пленках ПВС и в водном растворе ПВС (штрих-пунктирные). Кривые со значком (||) соответствуют  $I_{||}$ , со значком (⊥) —  $I_{\perp}$ .

Значения величин квантового выхода  $B_0$ , времени затухания флуоресценции  $\tau_0$ , параметра анизотропии испускания флуоресценции  $r_0$  для полимерных матриц, активированных красителем НК ( $C \sim 10^{-6}$  моль/л), и критический радиус безызлучательного переноса энергии  $R_0$

Параметры	Изотропная пленка	Ориентированная пленка		Водный раствор ПВС
		$I_{\parallel}$	$I_{\perp}$	
$B_0$	0,16±0,02	0,22±0,02	0,19±0,02	0,05±0,003
$\tau_0$ (нс)	4,2±0,1	3,6±0,1	3,8±0,1	1,0±0,1
$r_0$	0,36±0,02	0,7±0,02	0,35±0,02	0,36±0,01
$R_0$ (Å)	42±2	43±2	43±2	43±1

красителя НК. В качестве  $B_0$ ,  $\tau_0$ ,  $r_0$  использованы значения (таблица) для систем с малой концентрацией красителей ( $C \approx 10^{-6}$  моль/л). Сравнение результатов, приведенных на рис. 3, позволяет сделать следующие выводы.

Как для изотропных, так и для ориентированных пленок, активированных красителями, приблизительно при одних и тех же концентрациях красителей начинается падение значений  $B/B_0$  и  $\tau/\tau_0$ . При возбуждении линейно поляризованным светом, вектор  $\mathbf{E}$  которого направлен вдоль оси растяжения образцов, с ростом концентрации значения  $B/B_0$  и  $\tau/\tau_0$  в ориентированных пленках ПВС уменьшаются несколько быстрее, чем в изотропных. Это объясняется усилением тушения люминесценции, которое вызвано ростом эффективности переноса энергии возбуждения. Действительно, поскольку тушение происходит в основном за счет переноса возбуждения на тушители, в качестве которых могут выступать ассоциаты молекул красителей и ловушки, образующиеся даже в химически чистых полимерах [15, 16], то ориентационный фактор, входящий в выражение для константы переноса, будет больше для ориентированных систем; поэтому для ориентированных систем эффективность переноса будет больше, и при прочих равных условиях безызлучательная дезактивация возбуждения будет происходить быстрее. Напротив, при возбуждении светом, вектор  $\mathbf{E}$  которого перпендикулярен оси растяжения, падение значений  $B/B_0$  и  $\tau/\tau_0$  при возрастании концентрации (рис. 3) происходит медленнее.

Из рис. 3, а видно, что характер уменьшения времени затухания флуоресценции при возрастании концентрации красителей НК в растворе и пленках ПВС приблизительно одинаков, но абсолютные значения  $\tau$  в водном растворе меньше. Это связано с тем, что в водных растворах красителя внутримолекулярные безызлучательные процессы развиваются более эффективно (см. таблицу), а ассоциация молекул красителей и, следовательно, концентрационное тушение люминесценции начинаются при значительно меньших концентрациях, чем в полимерных образцах ПВС.

Концентрационные зависимости параметра относительной анизотропии  $r/r_0$ , приведенные на рис. 3, полностью подтверждают эту картину фотофизических процессов. Как известно [15], в конденсированных средах деполаризация флуоресценции орга-

нолюминофоров при увеличении концентрации их молекул обусловлена переносом электронного возбуждения за счет диполь-дипольного взаимодействия между донором и акцептором энергии. Константа переноса энергии в этом случае при расстоянии  $R$  между ними определяется выражением

$$K = \frac{1}{\tau_d} \left( \frac{R_0}{R} \right)^6,$$

где  $\tau_d$  — время жизни возбужденного состояния молекул люминофоров при низкой концентрации, когда отсутствует концентрационное тушение,  $R_0$  — критический радиус безызлучательного переноса:

$$R_0 = \frac{9000(\ln 10)\Phi^2 B_d}{128\pi^5 n^4 N} \int \frac{F_d(\nu) E_a(\nu)}{\nu^4} d\nu,$$

где  $B_d$  — квантовый выход донора в отсутствие акцептора,  $n$  — показатель преломления среды,  $N$  — число Авогадро,  $F_d(\nu)$  — нормированный спектр флуоресценции донора в шкале волновых чисел  $\nu$ ,  $E_a$  — коэффициент экстинкции акцептора,  $\Phi$  — фактор, учитывающий взаимную ориентацию дипольных моментов переходов взаимодействующих молекул.

Из рис. 3, а видно, что  $r/r_0$  для водных растворов ПВС и для изотропных пленок с внедренными в них молекулами НК начинает уменьшаться при одних и тех же концентрациях  $C \sim 10^{-4}$  моль/л. Однако для водного раствора деполаризация флуоресценции развивается более эффективно. Это однозначно указывает на то, что вероятность переноса энергии электронного возбуждения между мономерными молекулами красителя выше в жидких растворах, чем в пленках, поскольку для пленок величина интеграла перекрытия спектров люминесценции доноров и поглощения акцепторов падает при увеличении времени жизни возбужденного состояния доноров ( $\tau = 4$  нс в пленке и  $\tau = 1$  нс в воде) и уменьшении значения ориентационного фактора (для жидких растворов  $\Phi = 0,66$ , а для твердых  $\Phi = 0,47$  [17]). При достижении концентрации красителя НК  $C = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, когда в растворе и в твердой матрице ПВС возникают нелюминесцирующие агрегаты молекул красителя, уменьшение значения  $r/r_0$  замедляется, и при дальнейшем росте  $C$  параметр  $r/r_0$  начинает увеличиваться. При этом возбуждение флуоресценции в ориентированных пленках линейно поляризованным излучением, у которого вектор  $\mathbf{E}$  направлен вдоль оси растяжения пленок, не приводит к существенной концентрационной деполаризации флуоресценции, так как перенос энергии возбуждения происходит преимущественно между молекулами красителя с близкой пространственной ориентацией дипольных моментов перехода. При возбуждении таких пленок линейно поляризованным светом с вектором  $\mathbf{E}$ , перпендикулярным оси растяжения, деполаризация флуоресценции с ростом концентрации красителя увеличивается, а при высоких концентрациях происходит реполяризация. В этом случае, несмотря на то что эффективность безызлучательной миграции электронного возбуждения ниже, чем в предыдущем случае, каждый акт

передачи энергии возбуждения приводит к значительной деполяризации свечения, так как происходит между донорными и акцепторными молекулами с большими углами между моментами переходов. Ход зависимости  $r/r_0$  от  $C$  (рис. 3, *a* и *b*) при возбуждении излучением с вектором  $\mathbf{E}$ , перпендикулярным оси растяжения, указывает, кроме того, на то, что ассоциированные молекулы люминофоров ориентируются в значительно меньшей степени, чем мономерные молекулы, потому что перенос именно на ассоциаты приводит к реполяризации флуоресценции пленок. Кривые, приведенные на рис. 1, также свидетельствуют об этом: скорость изменения степени ориентации молекул уменьшается при высоких концентрациях люминофоров.

Таким образом, приведенные в данной работе результаты экспериментальных исследований показывают, что люминесцентные свойства органических молекул красителей, внедренных в полимерные пленки, претерпевают значительные изменения при увеличении их концентрации и растяжении пленок. Эти изменения связаны главным образом с уменьшением неоднородного спектрального уширения органолюминофоров и с изменением вероятности безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между их молекулами.

#### Литература

1. Гайсенко В.А., Саржевский А.М. Анизотропия поглощения и люминесценции многоатомных молекул. Минск, 1986.

2. Пономарев А.Н., Южаков В.И. // Журн. прикл. спектр. 1988. **48**, № 2. С. 242.
3. А. с. 1637625 СССР от 22.11.1990.
4. Johansson L.D.A., Lindblom G., Norden B. // Chem. Phys. Lett. 1976. **39**, No. 1. P. 128.
5. Попов К.Р. // Опт. и спектр. 1973. **35**, № 6. С. 1046.
6. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. С. 247.
7. Jogeve A., Margulies L., Mazev Y. // Chem. Phys. Lett. 1971. **8**, No. 2. P. 157.
8. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967.
9. Козлов Н.Н., Саржевский А.М. // Журн. прикл. спектр. 1971. **14**, № 6. С. 1033.
10. Грачев А.В., Левшин Л.В., Пономарев А.Н., Южаков В.И. // Журн. прикл. спектр. 1995. **62**, № 2. С. 38.
11. Коява А.В., Попечиц В.И., Саржевский А.М., Севченко А.Н. // ДАН СССР. 1978. **240**. С. 66.
12. Грузинский В.В., Сенюк М.А., Головатый А.Н., Слободянюк А.И. // Журн. прикл. спектр. 1993. **58**, № 1–2. С. 140.
13. Гулис И.М., Комяк А.И. // Там же. 1977. **27**, № 5. С. 841.
14. Förster Th. // Ann. der Phys. 1948. **2**. P. 55.
15. Тверской Я.А., Жевандров Н.Д. // Журн. прикл. спектр. 1967. **7**, № 1. С. 88.
16. Slobodyanik V.V., Yashchuk V.N., Noudyonov V.P., Pochinok Y.Ya. // J. Luminescence. 1984. **29**, No. 3. P. 309.
17. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука, 1978.

Поступила в редакцию  
22.06.98

## АКУСТИКА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

УДК 541.121, 123.2.532

### ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ СМАЧИВАНИЯ И ПРЕДСМАЧИВАНИЯ В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ МЕТАНОЛ–ГЕПТАН

С. Г. Ильина, Э. А. Ионова, О. Г. Павлыгина

(кафедра молекулярной физики и физических измерений)

Представлены результаты измерения показателя преломления сосуществующих фаз на вертикальной стенке кюветы методом предельного угла. Обнаружено, что нижняя фаза системы метанол–гептан при температуре  $T_w = 44,3$  °С образует смачивающий слой, вторгающийся между верхней фазой и стеклянной стенкой кюветы. Наблюдалось появление и исчезновение смачивающего слоя, а также переход предсмачивания.

Фазовые переходы расслаивания в бинарных жидких смесях с ограниченной растворимостью, происходящие в объемах конечных размеров, сопровождаются возникновением поверхностных фаз и поверхностными фазовыми переходами [1]. Вблизи критической температуры смешения поверхностное натяжение между жидкими фазами  $\alpha$  и  $\beta$  стремится к нулю ( $\sigma_{\alpha\beta} \rightarrow 0$ ) и появляются условия для поверхностных переходов, в частности, становится возможным образование смачивающего слоя одной из фаз, например фазы  $\beta$ , макроскопической толщины на межфазной поверхности  $\alpha\gamma$ , если выполняется условие для межфазных натяжений  $\sigma_{\alpha\gamma} = \sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\gamma}$ ,

где  $\gamma$  — паровая или твердая фаза (стенка кюветы). Частным случаем являются переходы Кана [2] между смачиванием и несмачиванием межфазной поверхности  $\alpha\gamma$  фазой  $\beta$ , когда смачивающая фаза устойчива в объеме (переход полного смачивания) или когда бинарная система однородна и одна из фаз (например,  $\beta$ ) только зарождается (переход предсмачивания). На фазовой диаграмме (рис. 1) область переходов полного смачивания находится на отрезке  $DB$  кривой сосуществования (КС). Линия фазовых переходов предсмачивания, называемых также переходами тонкий – толстый слой, изображается отрезком  $DF$ , при пересечении ее системой справа нале-