

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.

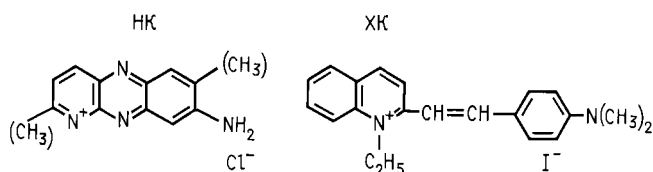
Исследование оптических свойств ориентированных молекул красителей дает возможность получить дополнительные сведения об их фотофизических процессах, в частности о направлении моментов электронных переходов, о характере межмолекулярных взаимодействий и процессах переноса энергии электронного возбуждения 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-этилхинолин иодид — хиналидиновый 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 °С, 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, γ — 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 γ 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 γ 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, необходимым 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°C

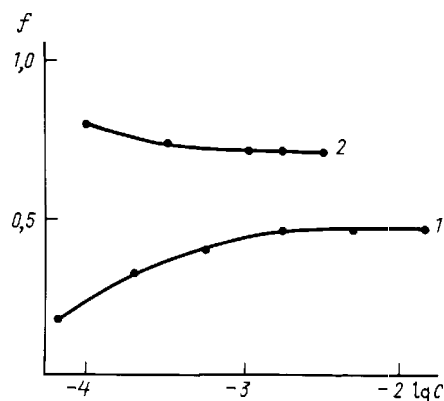


Рис. 1. Зависимости доли ориентированных молекул красителей f от концентраций красителей C для НК (1) и ХК (2)

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}_{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 λ_{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 λ_{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

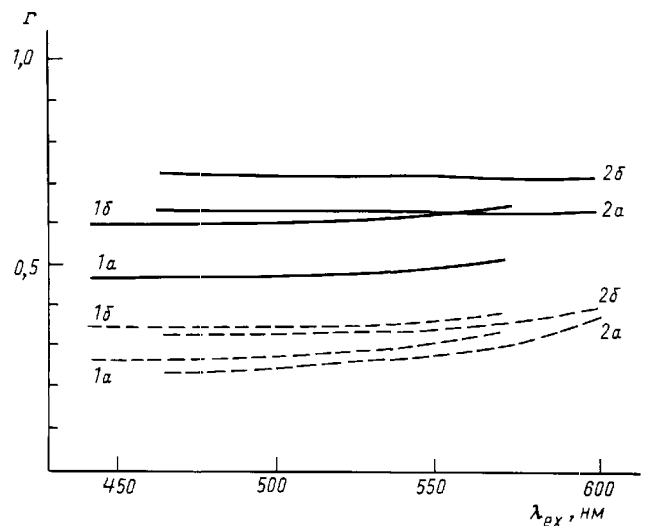


Рис. 2. Зависимости параметра анизотропии люминесценции от длины волны возбуждающего излучения для изотропных (штриховые кривые) и ориентированных (сплошные) пленок ПВС, активированных красителем НК (кривые 1) и ХК (кривые 2) при $C \approx 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л (индекс «а») и $\sim 5 \cdot 10^{-4}$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

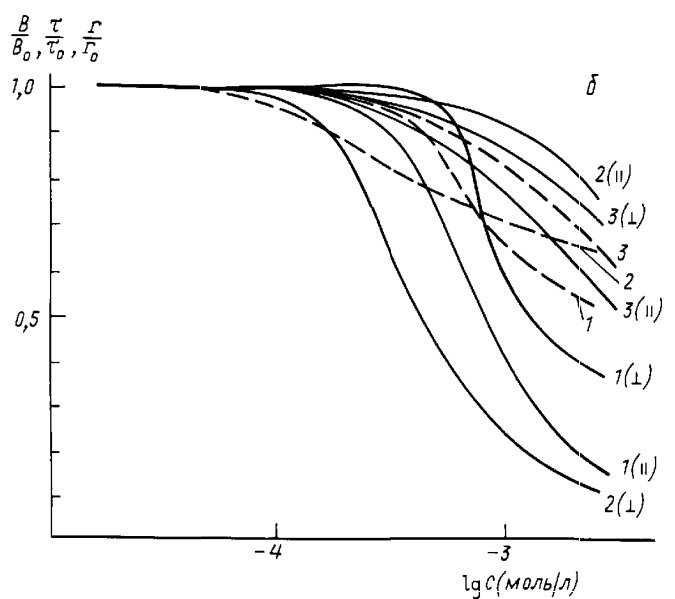
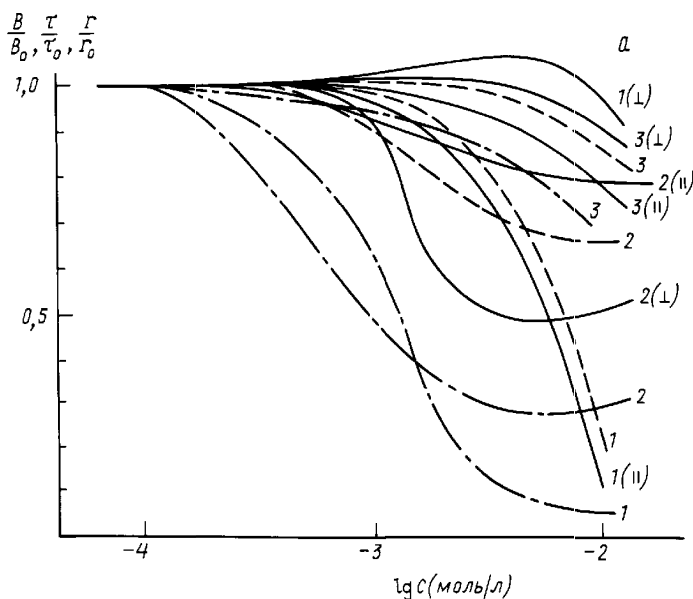


Рис. 3. Концентрационные зависимости относительных величин квантового выхода флуоресценции B/B_0 (кривые 1), параметра анизотропии излучения r/r_0 (кривые 2), длительности флуоресценции τ/τ_0 (кривые 3) для красителей НК (а) и ХК (б) в изотропных (штриховые кривые) и ориентированных (сплошные) пленках 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 τ_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 |
| τ_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 , τ_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 τ/τ_0 . При возбуждении линейно поляризованным светом, вектор \mathbf{E} которого направлен вдоль оси растяжения образцов, с ростом концентрации значения B/B_0 и τ/τ_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 τ/τ_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 τ 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 τ_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 ν , E_a — коэффициент экстинкции акцептора, Φ — 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., Попешиц В.И., Саржевский А.М., Севченко А.Н. // ДАН СССР. 1978. **240**. С. 66.
12. Грузинский В.В., Сеиук 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 α и β 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 β , макроскопической толщины на межфазной поверхности $\alpha\gamma$, если выполняется условие для межфазных натяжений $\sigma_{\alpha\gamma} = \sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\gamma}$,

где γ — паровая или твердая фаза (стенка кюветы). Частным случаем являются переходы Кана [2] между смачиванием и несмачиванием межфазной поверхности $\alpha\gamma$ фазой β , когда смачивающая фаза устойчива в объеме (переход полного смачивания) или когда бинарная система однородна и одна из фаз (например, β) 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-