

ние температуры приводит к перераспределению вероятностей внутри- и межмолекулярных каналов дезактивации триплетных состояний.

Авторы выражают благодарность Е.В.Селиверстовой за помощь в получении ЛБ-пленок.

Список литературы

1. Герасимова Т.Н., Шелковников В.В. Органические красители для оптических дисков постоянной памяти // Успехи химии. — 1992. — Т. 61. — № 1. — С. 102–122.
2. Dhanabalan A., Dos Santos D.S., Mendonca C.R. et al. Optical Storage in Mixed Langmuir-Blodgett Films of Disperse Red-19 Isophorone Polyurethane and Cadmium Stearate // Langmuir. — 1999. — Vol. 15. — P. 4560–4564.
3. Bune A.V., Fridkin V.M., Ducharme S.E. Two-dimensional ferroelectric films // Nature. — 1998. — Vol. 391. — № 4. — P. 321–326.
4. Troitsky V.I., Berzina T.S., Dalcano L.E., Fontana M.P. An approach for fabrication of junctions with Langmuir-Blodgett films incorporated between molecular electrodes // Thin Solid Films. — 2002. — № 1–2. — P. 276–289.
5. Hirota S., Maseake I. Fabrication of field-effect transistor using charge-transfer-complex Langmuir-Blodgett films // J. Appl. Phys. B: Lasers and optics. — 2002. — № 4B. — P. 2727–2729.
6. Hirota S., Maseake I. Fabrication and characterization of ultra-thin film transistor using TMPD-Cn TCNQ Langmuir-Blodgett films // Thin solid films. — 2003. — Vol. 438. — № 439. — P. 326–329.
7. Ng S. C., Zhou X. C., Chen Z. K. et al. Quartz Crystal Microbalance Sensor Deposited with Langmuir-Blodgett Films of Functionalized Polythiophenes and Application to Heavy Metal Ions Analysis // Langmuir. — 1998. — Vol. 14. — № 7. — P. 1748–1752.
8. Южаков В.И. Агрегация молекул красителей и ее влияние на спектрально-люминесцентные свойства растворов // Успехи химии. — 1992. — Т. 61. — № 6. — С. 1114–1141.
9. Ishibashi K., Sato O., Baba R. et al. Characterization of the Chromophore Orientation of Rhodamine B Amphiphiles in Langmuir-Blodgett Monolayers // Journal of Colloid and Interface Science. — 2001. — Vol. 233. — P. 361–363.
10. Ибраев Н.Х., Сатыбалдина Д.Ж. и др. Спектрально-люминесцентные свойства и структура ленгмюровских пленок родаминовых красителей // Оптика и спектроскопия. — 1999. — Т. 86. — № 3. — С. 438–442.
11. Ibrayev N.Kh., Sатыбалдина Д.Ж., Zhunusbekov A.M. Migration of the Electronic Excitation Energy in Langmuir-Blodgett Films of Xanthene Dyes // International Journal of Modern Physics B. — 2001. — Vol. 15. — № 28–30. — P. 3948–3951.
12. Yeroshina S.A., Ibrayev N.Kh. et al. Spectroscopic properties of mixed Langmuir-Blodgett films of rhodamine dyes and poly(N,N-diallyl-N-octadecylamine-alt-maleic acid) // Thin Solid Films. — 2008. — Vol. 516. — № 8. — P. 2109–2114.
13. Ерошина С.А., Ибраев Н.Х., Кудайбергенов С.Е., Чернова К.В. Получение и спектроскопические свойства нанокompозитных пленок Ленгмюра-Блоджетт родаминовых красителей // Докл. НАН РК. — 2006. — № 1. — С. 17–25.

УДК 535.37

Ж.К.Смагулов

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛЕНГМЮРОВСКИХ ПЛЕНОК ОКСАЗИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Ленгмюр-Блоджетт әдісімен оксазин бояғыштарының жұқа қатты қабықшалары алынған. Қабыршақтардың спектралды және люминесцентті қасиеттері зерттелді. Жұтылу және флуоресценция жолақтары әр түрлі орталыққа сәйкес келетіні қабылданды.

Thin solid films of oxazine dyes were obtained by Langmuir-Blodgett method. Spectral and luminescence properties of films were studied. It is ascertained, that bands of absorption and fluorescence is belongs to different centers.

Оксазиновые красители являются производными гетероциклического соединения оксазина (дибензпроизводного — феноксазина). Атом кислорода гетероцикла повышает цвет оксазиновых красителей по сравнению с соответствующими хинониновыми. Структура оксазинового ядра отличается от ксантенового ядра атомом азота, расположенным в центральном паразположении относительно атома кислорода [1].

Спектры поглощения оксазинов находятся в зелено-желтой области спектра [2]. Спектры поглощения и флуоресценции близки к зеркально-симметричным, стоксов сдвиг составляет ~30 нм. Вторые полосы поглощения сдвинуты на 13000–15000 см⁻¹. Интеркомбинационная конверсия имеет малый выход. Выходы внутренней конверсии больше, а выходы флуоресценции меньше, чем у родоминов. Интерес к исследованию спектрально-люминесцентных свойств оксазиновых красителей прежде всего связан с их использованием в качестве активных сред в перестраиваемых лазерах на красителях. Спектры генерации оксазинов перекрывают диапазон 645–900 нм [3].

В молекулах оксазиновых красителей электронно-донорная диэтиламиногруппа присоединена посредством простой связи к жесткому ароматическому фрагменту. Это дает ей возможность вращаться относительно плоскости ароматической части молекулы. Деформация геометрии молекулы может привести к изменению дипольного момента, что отразится на спектральных и люминесцентных свойствах красителя. На эффективность изменения спектрально-люминесцентных свойств значительное влияние будет оказывать полярность среды.

В работах [4, 5] изучались спектральные и люминесцентные свойства амфифильного аналога нильского красного (оксазин 17). Было показано, что спектры поглощения твердых пленок Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) можно рассматривать как суперпозицию спектров двух типов мономерных молекул с плоской и перпендикулярной ориентацией диэтиламиногруппы относительно плоскости хромофорной части. Положение полосы флуоресценции пленок характерно для случая полярной среды вокруг центра свечения. Аналогичные данные были получены в работе [6] от смешанных ЛБ-пленок молекул неамфифильного нильского красного и стеариновой кислоты. Наблюдаемую двойную полосу флуоресценции авторы связывают с существованием в монослое мономеров плоской и перпендикулярной конформаций. В настоящей работе представлены результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств тонких твердых пленок некоторых неамфифильных аналогов оксазина 17: 9-морфолино-6-хлорбензо[а]феноксазинон-5 (краситель I) и 9-диэтиламинобензо[а]тиазиноксазинон-5 (краситель II).

Красители были получены из Научного Центра «НИОПик» Российской АН. Структурные формулы красителей приведены на рисунке 1.

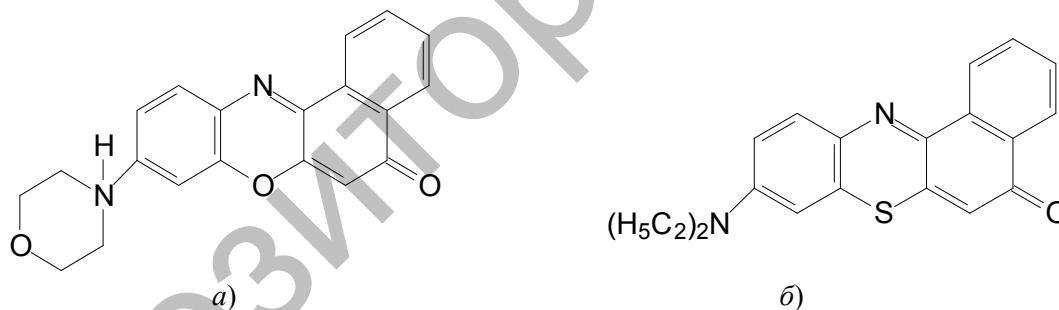


Рис. 1. Структурные формулы красителей 9-морфолино-6-хлорбензо[а]феноксазинон-5 (а) и 9-диэтиламинобензо[а]тиазиноксазинон-5 (б)

Мономолекулярные пленки красителей были сформированы на поверхности раздела воздух/вода на установке «Ванна Ленгмюра-Блоджетт». Были получены пленки чистого люминофора и двухкомпонентные монослои молекул красителя и стеариновой кислоты с концентрацией люминофора от 2 до 100 моль %. Перенос монослоев на кварцевые подложки осуществлялся вертикальным методом по Y-типу при скорости движения пластинки 0,02 мм/с и давлении переноса $\pi_{\text{пер}} = 25\text{--}27$ дин/см. Толщина пленок составляла 1 и 20 монослоев.

В работе в качестве субфазы использовалась бидистиллированная деионизованная вода с удельным сопротивлением $\rho = 15$ МОм·см. Чистота воды контролировалась с помощью величины поверхностного натяжения воды, которое при температуре 20 °С составляло 72,8 мН/м [7].

Монослои формировались на поверхности субфазы путем нанесения исследуемых веществ из раствора в хлороформе. Для испарения растворителя монослои выдерживались в течение 20 минут. Фазовые состояния монослоев исследовались с помощью измерения π -A изотерм. При этом поверхностное давление π определялось как разность между поверхностным натяжением чистой субфазы $\sigma_{\text{сф}}$ и поверхностным натяжением субфазы, покрытой монослоем σ :

$$\pi = (\sigma_{\text{сф}} - \sigma) \text{ [мН/м]}. \quad (1)$$

Площадь A , занимаемая отдельной молекулой, определялась как отношение площади зоны формирования монослоя (S_M) к числу молекул (n) в монослое:

$$A = S_M/n. \quad (2)$$

Коэффициент переноса (K_n) монослоя на подложку K_n определяется как отношение площади смещения барьера (S_{cm}) при переносе монослоя на подложку к площади части подложки (S_n), погружаемой в воду:

$$K_n = S_{cm}/S_n. \quad (3)$$

Скорость движения барьера при измерении изотермы сжатия и переносе монослоя на подложку составляла 1 мм/с. Скорость движения пластинки через монослой составляла 0,02 мм/с.

На рисунке 2 представлена π - A -изотерма для монослоя красителя I. В случае монослоя чистого красителя раствор люминофора в хлороформе (10^{-4} М) по каплям наносился на поверхность субфазы и медленно сжимался со скоростью 2×10^{-3} нм²/(моль \times с). Как видно из рисунка 2 (кривая 2), для красителя I на изотерме нет крутого участка, соответствующего твердоконденсированной фазе, а представлена растянутая жидкоконденсированная фаза. Такое поведение неожиданно, так как неамфильные молекулы обычно характеризуются низким давлением коллапса и формируют нестабильные пленки на поверхности вода/воздух [7]. Смеси красителя I и стеариновой кислоты образуют более конденсированные слои и характеризуются высоким значением давления коллапса (кривые 3, 4). Они хорошо переносятся на твердый субстрат с коэффициентом переноса $0,82 \pm 0,03$.

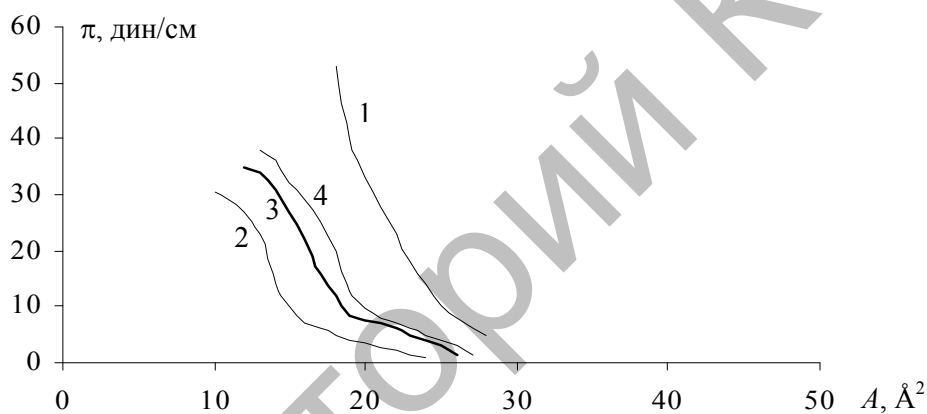


Рис. 2. π - A -изотермы монослоев стеариновой кислоты (1), красителя I (2) и смешанного монослоя красителя и стеариновой кислоты (3, 4); 3 — $C_{кр} = 75$ моль %; 4 — 50 моль %

Изотерма красителя II (рис. 3) показывает, что молекулы образуют более упорядоченные монослои и коллапс происходит при $\pi = 43$ дин/см. Структура монослоев красителя II схожа со структурой монослоев красителя I.

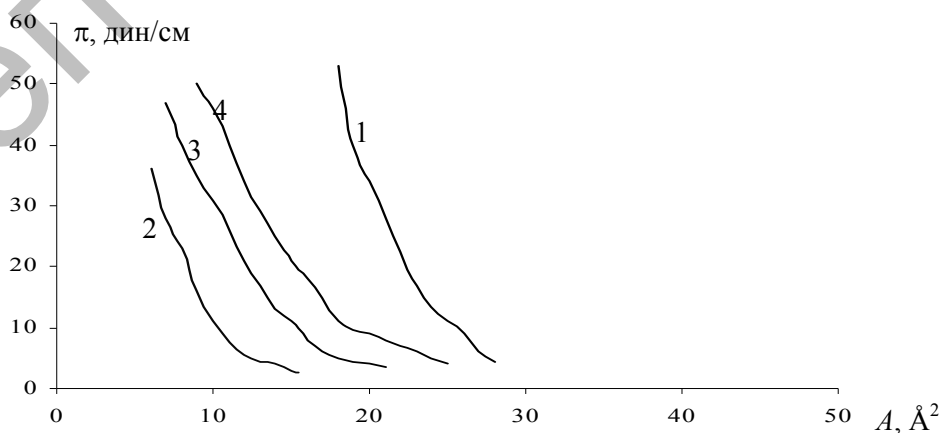


Рис. 3. π - A -изотермы монослоев стеариновой кислоты (1), красителя II (2) и смешанного монослоя красителя и стеариновой кислоты (3, 4); 3 — $C_{кр} = 75$ моль %; 4 — 50 моль %

Из вычислений приращения свободной энергии Гиббса (ΔG_E) может быть получена информация о смешиваемости компонентов смеси и их агрегации. Приращение свободной энергии Гиббса оценивается из π - A -изотерм согласно уравнению [7]:

$$\Delta G_E = N_a \int_0^\pi (A_{12} - N_1 A_1 - N_2 A_2) d\pi, \quad (4)$$

где N_a — число Авогадро; A_1 , A_2 и A_{12} — средние площади на одну молекулу в монослоях чистого красителя, чистой предельной кислоты и смешанной пленки, соответственно, при данном значении π ; N_1 и N_2 — мольные фракции красителя и стеариновой кислот, соответственно. Как для идеальной смеси, так и для абсолютно несмешивающихся компонентов член внутри скобок в интеграле равен нулю. Отклонение от нулевого значения означает несмешиваемость компонентов в смеси.

Т а б л и ц а

Приращение свободной энергии Гиббса в зависимости от мольной фракции красителя в смешанных монослоях красителя I и стеариновой кислоты на границе раздела вода–воздух при $\pi = 24$ дин/см

| Стеариновая кислота _р , моль % | N_1 | N_2 | $A, \text{Å}^2$ | $\Delta G_E, \text{Дж/моль}$ |
|---|-------|-------|-----------------|------------------------------|
| Краситель I | | | | |
| 100 | 1,00 | 0,00 | 15 | 0,00 |
| 50 | 0,50 | 0,50 | 22 | 0,045 |
| 25 | 0,25 | 0,75 | 28 | 0,1 |
| 0 | 0,00 | 1,00 | 23 | 0,00 |
| Краситель II | | | | |
| 100 | 1,00 | 0,00 | 11 | 0,00 |
| 75 | 0,75 | 0,25 | 21 | 0,1 |
| 50 | 0,50 | 0,50 | 22 | 0,075 |
| 0 | 0,00 | 1,00 | 23 | 0,00 |

Как следует из таблицы, $\Delta G_E \neq 0$ для всех соотношений смеси молекул красителей I, II и стеариновой кислоты. Это указывает на несмешиваемость и фазовое разделение компонентов в смеси на кластеры или агрегаты.

Таким образом, проведенные измерения и анализ изотерм поверхностное давление–средняя площадь на молекулу (π - A -изотерм) позволили оценить состояние молекул в монослоях оксазинов и в смеси люминофора и стеариновой кислоты. Определены условия получения стабильных монослоев, вычислены приращения свободной энергии Гиббса. Наблюдение однородной, стабильной пленки и небольшая величина средней площади на одну молекулу свидетельствуют о возможной метастабильной структуре монослоя чистого оксазинового красителя. Подобные монослои вследствие своей большой жесткости плохо переносятся на подложку.

На рисунке 4 показаны спектры поглощения и флуоресценции ЛБ-пленок красителя I в смеси со стеариновой кислотой при концентрации 50 моль %. Спектр поглощения имеет интенсивный максимум на длине волны $\lambda = 490$ нм и небольшое плечо при $\lambda = 520$ нм.

При возбуждении в максимуме полосы поглощения ($\lambda_b = 490$ нм) наблюдалась двухполосная флуоресценция с максимумами на $\lambda_{\max} = 600$ нм и $\lambda_{\max} = 690$ нм. Интенсивность коротковолновой полосы значительно выше, чем длинноволновой. При возбуждении на длинноволновом крыле спектра поглощения ($\lambda_b = 520$ нм) коротковолновая полоса свечения исчезала, а интенсивность длинноволновой возрастала в несколько раз.

Полученные спектральные данные свидетельствуют о том, что в структуре смешанного монослоя красителя I и жирной кислоты находятся молекулы люминофора с различной пространственной геометрией. Вследствие этого наблюдаются две близко расположенные перекрывающиеся полосы поглощения. Спектр флуоресценции с $\lambda_{\max} = 600$ нм следует отнести к излучательному распаду возбужденных молекул, поглощающих свет в коротковолновой полосе. Длинноволновая малоинтенсивная возникает из-за того, что часть возбуждающего света на длине волны 490 нм поглощается молекулами с длинноволновой полосой абсорбции из-за перекрытия спектров. В случае прямого возбуждения данных центров ($\lambda_b = 570$ нм) наблюдается их интенсивное свечение. Качественное сравнение

полос флуоресценции показывает, что квантовый выход длинноволновой полосы значительно выше, чем коротковолновой.

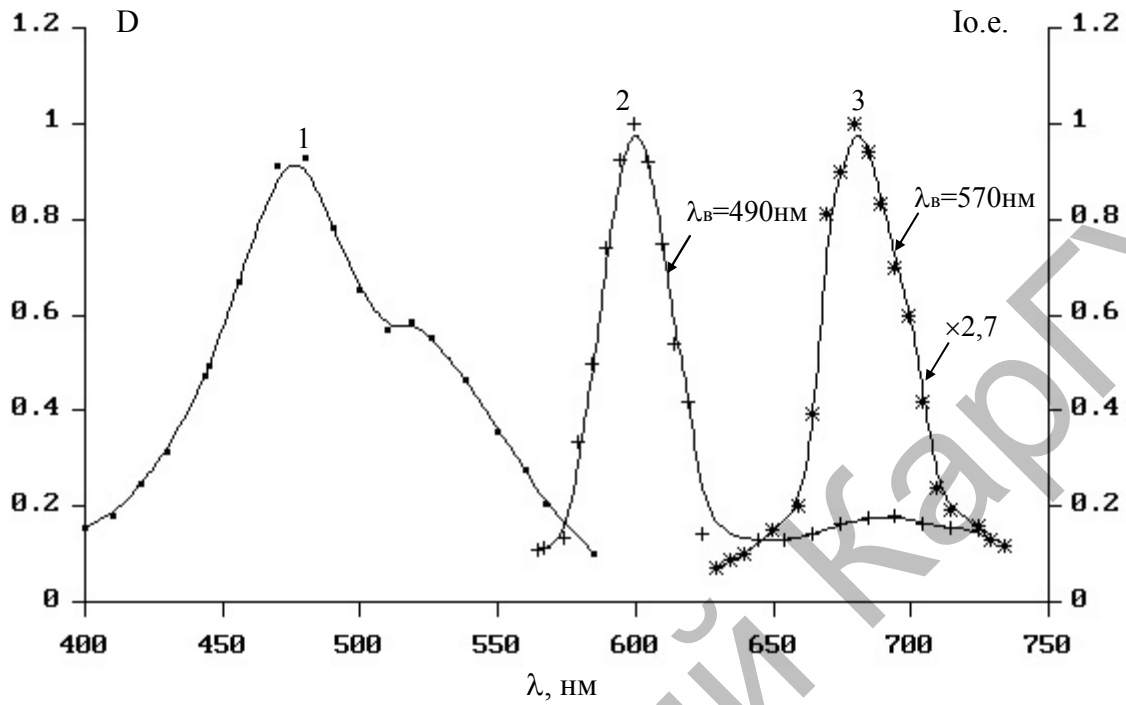


Рис. 4. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2, 3) ЛБ-пленок красителя I. Для спектров флуоресценции длина волны возбуждения указана на рисунке

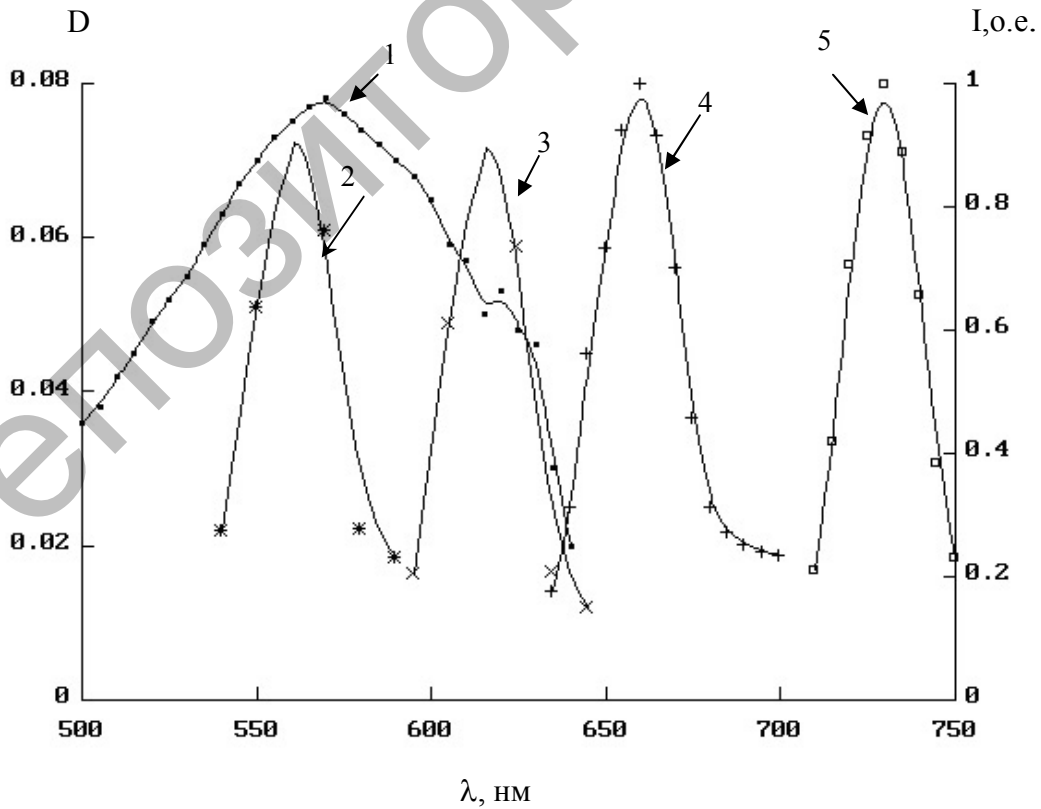


Рис. 5. Спектры поглощения (1), флуоресценции (4, 5) и возбуждения флуоресценции (2, 3) ЛБ-пленок красителя II: 4 — $\lambda_{\text{возб}} = 560$ нм; 5 — $\lambda_{\text{возб}} = 620$ нм; 2 — $\lambda_{\text{рег}} = 660$ нм; 3 — $\lambda_{\text{рег}} = 735$ нм

Аналогичная ситуация имеет место и для красителя II. На рисунке 5 приведены спектральные характеристики ЛБ-пленок красителя II. Спектр поглощения представляет собой широкую бесструктурную полосу с основным максимумом на длине волны $\lambda = 560$ нм и слабо выраженным максимумом на $\lambda = 620$ нм. При возбуждении в полосу поглощения на длине волны $\lambda = 560$ нм наблюдается полоса флуоресценции с максимумом на $\lambda = 660$ нм, а при возбуждении на $\lambda = 620$ нм — полоса свечения с $\lambda_{\text{max}} = 735$ нм. Спектры возбуждения (рис. 5, кривые 2, 3), зарегистрированные в максимумах полос излучения, показали две полосы с максимумами на 560 и 630 нм.

Таким образом, полученные данные показывают, что флуоресценция в ЛБ-пленках неамфифильных оксазинов наблюдается от двух различных центров. Для объяснения полученных результатов необходимо принять во внимание то, что в молекулярной структуре оксазинов небольшая диэтиламидная группа способна вращаться вокруг одинарной связи, соединяющей ее с жестким ароматическим хромофором. Те молекулы красителей, которые контактируют с водой, изменяют свою пространственную конфигурацию. Так как монослой стеариновой кислоты представляет собой жесткую компактную структуру, то молекулы красителя, встроенные в монослой стеариновой кислоты, переносятся на подложку с измененной конфигурацией и дают «красную» флуоресценцию. Часть молекул, которые находятся только в окружении молекул стеариновой кислоты и мало взаимодействуют с водой, сохраняют плоскую геометрию и ответственны за появление «синей» флуоресценции.

Можно также предположить, что появление «красной» флуоресценции связано с образованием агрегатов красителя. Однако, как было показано в [8], физические агрегаты оксазиновых красителей не обладают заметной флуоресцентной способностью.

Автор выражает благодарность Е.В.Селиверстовой за помощь в получении ЛБ-пленок.

Список литературы

1. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. — М.: Химия, 1971. — 447 с.
2. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. — Л.: Наука, 1967. — 616 с.
3. Земский В.И., Колесников Ю.Л., Мешковский И.К. Физика и техника импульсных лазеров на красителях. — СПб.: СПбГУ ИТМО, 2005. — 176 с.
4. Алексеева В.И., Ибраев Н.Х., Маринина Л.Е. и др. Структура и свойства ленгмюровских пленок амфифильного нильского красного // Журнал физической химии. — 2005. — Т. 79. — № 3 — С. 497–500.
5. Alekseeva V.I., Ibrayev N.Kh., Marinina L.E. et al. Spectral and Luminescent Properties of Nile Red Dye in Langmuir-Blodgett films // Molecular Crystals and Liquid Crystals. — 2005. — Vol. 427. — P. 159[471]–166[478].
6. Dutta A.K., Kamada K., Ohta K. Langmuir-Blodgett films of nile red: a steady-state and time-resolved fluorescence study // Chem. Phys. Lett. — 1996. — Vol. 258. — P. 369–375.
7. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. — М.: Мир, 1979. — 161 с.
8. Ибраев Н.Х., Алексеева В.И., Маринина Л.Е., Саввина Л.П. Влияние взаимодействия хромофоров на спектрально-люминесцентные свойства димеров оксазинового красителя // Журнал физической химии. — 2008. — Т. 82. — № 5. — С. 1–4.