

УДК 535.373.2

## КИНЕТИКА РАДИО- И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА – БЛОДЖЕТТ

А. С. Аверюшкин, А. Г. Витухновский, М. И. Случ

*Исследованы спектры поглощения и флуоресценции ЛБ пленок цианиновых красителей, нанесенных на кварцевые и полупроводниковые подложки. Определено время затухания флуоресценции при фотовозбуждении и возбуждении  $\alpha$ -частицами.*

ЛБ пленками называют одно- или многослойные пленки амфифильных молекул на твердой подложке, полученные перенесением мономолекулярных слоев с поверхности жидкости. Представляется перспективным использование ЛБ пленок, построенных из цианинового красителя для создания эффективных пленочных сцинтилляторов, т.к. такая система обладает высоким квантовым выходом, малой толщиной и быстрым временем фотоотклика [1].

В настоящей работе изложены результаты исследований флуоресценции при фото- и радиовозбуждении ЛБ пленок, изготовленных целиком из цианиновых красителей. Создание таких пленок является более сложной задачей, нежели создание смешанных ЛБ пленок, состоящих из жирных кислот, в которые встраивается краситель, но для практических применений (например, использования ЛБ пленок для детектирования различных ионизирующих излучений и создания большего стоксового сдвига в фотоприемниках) нужны как раз сплошные пленки, состоящие только из люминесцирующих молекул.

В данной работе исследовались при комнатной температуре спектры поглощения и флуоресценции, а также кинетика затухания флуоресценции многослойных ЛБ пленок, изготовленных из трех цианиновых красителей. Для исследования поглощения пленки наносились на кварц, а для исследования флуоресценции на кремний. Структура пленок была исследована с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния. Эти исследования показали, что все пленки имеют хорошую слоистую структуру  $u$ -типа с периодом  $36,7 \text{ \AA}$ ,

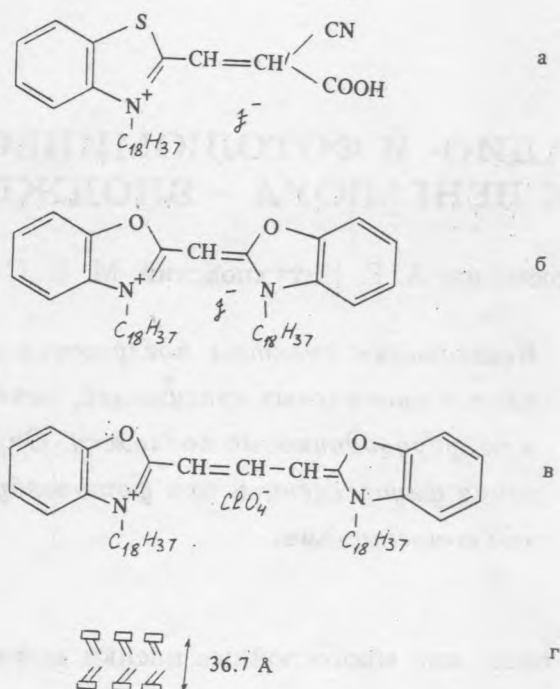


Рис. 1. Химическая формула красителя 1 (а), красителя 2 (б), красителя 3 (в); структура ЛБ пленки (г).

что соответствует удвоенной длине углеводородного "хвоста" молекулы, наклоненного под углом  $25 \pm 3^\circ$  к вертикали (рис. 1).

Цианиновые красители были получены из лаборатории А. И. Толмачева (ИОХ АН Украины) и от д-ра Чая (университет г. Чанчунь, Китай). Пленки были изготовлены на установке Joaze-Loebl при поверхностном давлении 0,029 Н/м, температуре  $21^\circ\text{C}$  и скорости подложки 5 см/ч. Толщина пленок из красителей номер 1 была 100 монослоев ( $1835 \text{ \AA}$ ), а из красителей 2 и 3 – 20 монослоев ( $734 \text{ \AA}$ ), т.е. много меньше, чем пробег  $\alpha$ -частиц в молекулярных средах (30 мкм). Спектры поглощения и флуоресценции измерялись с помощью оптического многоканального анализатора EG&G PAR. Кинетика затухания флуоресценции измерялась методом коррелированного счета одиночных фотонов на спектрофлуориметре Edinburgh Instruments-199 при фотовозбуждении и установке ТАИР-1 [3] при возбуждении  $\alpha$ -частицами; абсолютная ошибка в определении времени жизни флуоресценции при фотовозбуждении не превышала 0,2 нс.

В автоматизированной установке ТАИР-1 в качестве источника возбуждения использовался  $^{238}\text{U}$  с энергией  $\alpha$ -частиц 5,35 МэВ.

Получение надежной информации о параметрах затухания флуоресценции возможно только на основе довольно сложной математической обработки [4]. Характеристическая функция флуоресценции системы  $i(t)$  определяется как интенсивность флуоресценции, возбуждаемой в момент времени  $t = 0$   $\delta$ -образным импульсом света. Вид этой функции изменяет аппаратная функция  $I(t)$ , через которую наблюдаемая интенсивность флуоресценции в момент времени  $t$  выражается в виде интеграла

$$f(t) = \int_0^t I(\tau) i(t - \tau) d\tau. \quad (1)$$

Функция  $I(\tau)$  определяется регистрирующей системой и формой светового импульса при фотовозбуждении. Вид функции  $I(\tau)$  можно экспериментально определить, наблюдая возбуждающий световой импульс при тех же условиях, которые используются при определении функции  $f(\tau)$ . Это можно сделать, заменяя люминесцирующий образец на рассеивающий. Рассеяние света, в отличие от люминесценции, происходит без временной задержки, поэтому можно в (1)  $i(\tau)$  заменить функцией  $\delta(\tau)$ , тогда

$$f_1(t) = \int_0^t I(\tau) \delta(t - \tau) d\tau = I(t). \quad (2)$$

При  $\alpha$ -возбуждении нет конечного возбуждающего импульса, возбуждение образца происходит за время порядка пикосекунд, поэтому  $I(t)$  определяется только регистрирующей системой и в качестве аппаратной функции можно взять передний фронт фототклика. Для оценки погрешности этого метода был измерен кристалл стильбена (табл. 1); его время жизни при фото- и  $\alpha$ -возбуждении отличается на величину 1,5 нс, т.е. ошибка определения времени жизни при  $\alpha$ -возбуждении составляет 1,5 нс. Она возникает по двум причинам: первая – из-за неточности привязки к началу процесса флуоресценции (разброса стартового импульса), вторая причина связана с сильной ре-абсорбцией при  $\alpha$ -возбуждении.

Т а б л и ц а 1  
Времена жизни флуоресценции ЛБ пленок

Краситель	Метод возб.	Объект	$\tau$ , нс	$\chi^2$
1	фото	ЛБ	0,6	1,4
	фото	раствор в бензоле $10^{-4}$ М	2,0	1,3
	$\alpha$	ЛБ	1,5	1,0
2	фото	ЛБ	0,6	1,2
	фото	раствор в бензоле $10^{-4}$ М	1,2	1,5
	$\alpha$	ЛБ	1,5	1,1
3	фото	ЛБ	1,3	1,1
	фото	раствор в бензоле $10^{-4}$ М	1,4	1,3
	$\alpha$	ЛБ	1,7	1,1
	фото	стильбен	3,3	1,5
	$\alpha$		4,8	1,7

Флуоресценция красителя номер 1 при фотовозбуждении была измерена в [2]. Здесь изучалась флуоресценция при радиационном возбуждении (табл. 1).

Спектры флуоресценции и поглощения ЛБ пленок из красителя номер 2 приведены на рис. 2. Там же приведены спектры поглощения и флуоресценции в растворе бензола с концентрацией  $10^{-4}$  М. Спектр поглощения в растворе имеет максимум 410 нм и ширину на полувысоте  $3137 \text{ см}^{-1}$ . Спектр флуоресценции в растворе имеет максимум 474 нм и ширину на полувысоте  $2212 \text{ см}^{-1}$ . Время жизни в этом растворе  $\tau_M = 1,21$  нс. Спектр поглощения в ЛБ пленке имеет два максимума: 428 нм (агрегат) и 390 нм (мономер), ширина спектра на полувысоте  $1964 \text{ см}^{-1}$ . Т.е. спектр поглощения в ЛБ пленке уже, чем в растворе, примерно в 2 раза и сдвинут в красную область на 18 нм. Спектр флуоресценции в ЛБ пленке имеет максимум 464 нм, ширину на полувысоте  $1803 \text{ см}^{-1}$ . Т.е. спектр флуоресценции в ЛБ пленке уже, чем в растворе, примерно в 2 раза и сдвинут в синюю область на 10 нм. Таким образом, спектр поглощения в исследуемых ЛБ пленках сдвинут в красную область, флуоресценции – в синюю и уже относительно спектров в растворе. Стоксов сдвиг в ЛБ пленке также меньше, чем в растворе. Все это дает основание полагать, что в этой пленке образуются  $J$ -агрегаты [5, 6]. Времена жизни флуоресценции  $\tau_J$  для этих пленок при различном возбуждении приведены в табл. 1. Время жизни при фотовозбуждении  $\tau_J \approx 0,6$  нс. Там же приведено время жизни флуоресценции  $\tau_M$  для разбавленного раствора. Более короткое время жизни  $\tau_J$  по сравнению с временем жизни  $\tau_M$  мономеров в растворе согласуется с выводами теории

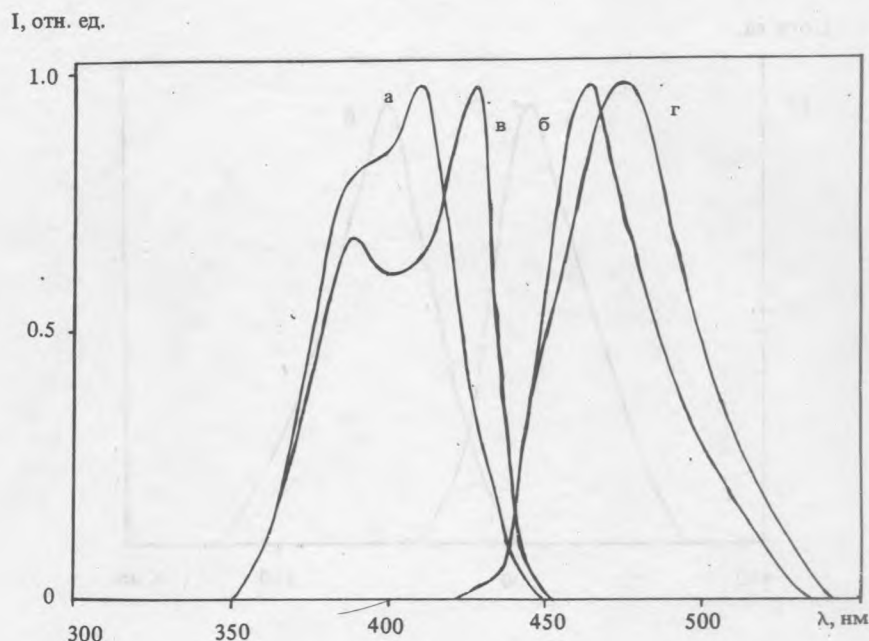


Рис. 2. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) красителя 2 в растворе бензола  $10^{-4}M$ . Спектры поглощения (в) и флуоресценции (г) ЛБ пленки из красителя 2.

[7, 8] и подтверждает предположение об образовании *J*-агрегатов в ЛБ пленке [9]. Очевидно, что образование *J*-агрегатов объясняет сужение и сдвиг спектров поглощения и флуоресценции в ЛБ пленке по отношению к спектрам в растворе. Также исследована кинетика затухания флуоресценции этих пленок при возбуждении  $\alpha$ -частицами (табл. 1). Из табл. 1 видно, что флуоресценция затухает очень быстро, за время 1,49 нс.

Спектр поглощения в ЛБ пленке из красителя номер 3 имеет максимум 498 нм (мономер), ширину спектра на полувысоте  $2322 \text{ см}^{-1}$ . Спектр флуоресценции в ЛБ пленке имеет максимум 526 нм, ширину на полувысоте  $1198 \text{ см}^{-1}$ . Спектр поглощения этого красителя в ЛБ пленке совпадает со спектром в растворе. Спектр флуоресценции в ЛБ пленке также совпадает со спектром в растворе. Таким образом, спектры в исследуемых ЛБ пленках не изменяются при переходе от раствора к ЛБ пленке. Все это дает основание полагать, что в этой пленке не образуются агрегаты. Времена жизни флуоресценции этих пленок при фотовозбуждении приведены в табл. 1. Времена жизни в растворе и в пленке совпадают. Также исследована кинетика затухания флуоресценции этой пленки при возбуждении  $\alpha$ -частицами (табл. 1).

Для использования сингилляторов в координатно-чувствительных счетчиках не-

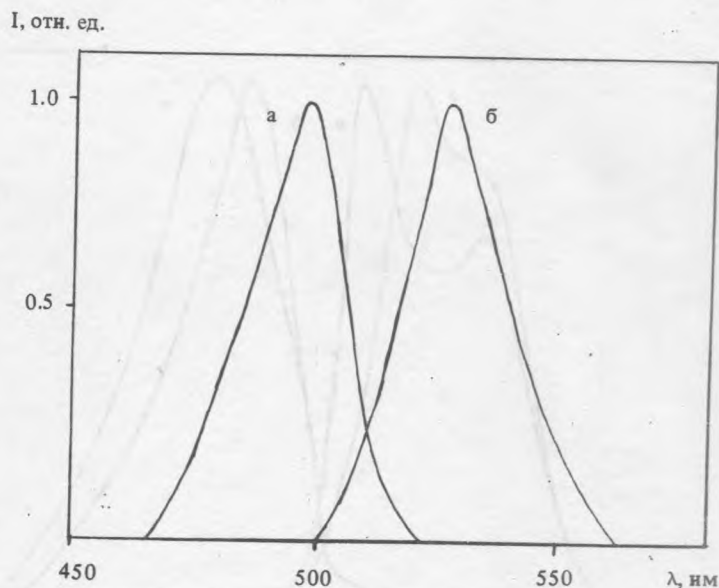


Рис. 3. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) красителя 3 в ЛБ пленке.

обходимо обеспечить максимально возможное быстроедействие в детекторах больших размеров. Для этого, прежде всего, сцинтиллятор должен обладать коротким временем жизни. Для исключения процесса реабсорбции люминесценции необходимо иметь достаточно тонкий детектор с толщиной меньше длины волны. Всем этим требованиям удовлетворяют ЛБ пленки из цианиновых красителей.

Авторы благодарны М. Д. Галанину за полезные консультации, А. И. Толмачеву (ИОХ АН УССР) за предоставление красителя и В. В. Ерохину (ИКАН) за рентгеновские измерения.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] А в е р ю ш к и н А. С., В и т у х н о в с к и й А. Г., С л у ч М. И. Краткие сообщения по физике ФИАН, №6, 27 (1991).
- [2] S l u c h M. I. and V i t u k h n o v s k y A. G. Progress in Colloid and Polymer Science, 89, 233 (1992).
- [3] А в е р ю ш к и н А. С. и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, №9, 8 (1985).
- [4] O ' C o n n e r D. V. and P h i l l i p s D. Time-Correlated Single Photon Counting. New York, Acad. Press, 1984.

- [5] Scheibe G. Naturwiss., **25**, 474 (1937).
- [6] Jelley E. E. Nature (London), **138**, 1009 (1936).
- [7] Knapp E. W. Chem. Phys., **85**, 73 (1984).
- [8] Mukamel S. et al. J. Chem. Phys., **91**, 269 (1989).
- [9] Penner T. L. Thin Solid Films, **160**, 241 (1988).

Поступила в редакцию 7 июля 1993 г.