Краткие сообщения по физике № 6 — 1991 г.

УДК 535.373.2

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ ИЗ ТИАЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ

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

Исследованы спектры поглощения и флуоресценции пленок Ленгмюра—Блоджетт из тиацианинового красителя, нанесенных на диэлектрические, полупроводниковые и металлические подложки. Определено время затухания флуоресценции при фотовозбуждении и возбуждении альфа-частицами.

Информация о молекулярной динамике и структурной организации пленок Ленгмюра—Блоджетт (ЛБ) важна для изучения статических и динамических межмолекулярных взаимодействий. Пленками ЛБ называют одно- или многослойные пленки амфифильных молекул на твердой подложке, полученные перенесением мономолекулярных слоев с поверхности жидкости. В качестве жидкости как правило используется вода, а в качестве молекул можно использовать молекулы жирных кислот, красители с цепочкой C_nH_{2n+1} (n=16.18) и т.д. Общей чертой таких молекул является наличие гидрофобных углеводородных или фтороуглеродных цепочек и гидрофильной головки.

В настоящей работе изложены результаты исследований флуоресценции и поглощения пленок ЛБ, изготовленных целиком из тиацианинового красителя. Получение их является более трудной задачей, нежели смешанных пленок ЛБ, состоящих из жирных кислот, в которые встраивается краситель. Но для практических применений, например, при использовании пленок ЛБ для детектирования различных ионизирующих излучений и увеличения стоксова сдвига в фотоприемниках нужны как раз сплошные пленки, состоящие только из люминесцирующих молекул.

В данной работе исследовались при комнатной и азотной температурах спектры поглощения и флуоресценции, а также кинетика затухания флуоресценции пленок ЛБ толщиной 100 монослоев (≈ 2180 Å), нанесенных на кварц, золото, арсенид галлия и кремний. Структура пленок исследовалась с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния, которые показали, что все пленки имеют хорошую слоистую структуру с периодом 21,8 Å, что соответствует длине углеводородного "хвоста" молекулы (рис. 1).

В пленках ЛБ, состоящих целиком из молекул красителя, молекулы расположены в непосредственной близости друг от друга и интенсивно взаимодействуют между собой. В результате этого взаимодействия образуются молекулярные ассоциаты. В нашем случае пленка ЛБ

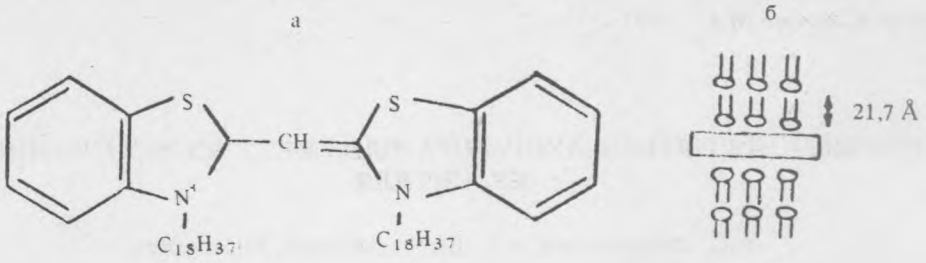

Рис. 1. Формула тиацианинового красителя (а) и структура пленки ЛБ (б).

представляет собой двумерный плотноупакованный раствор молекул красителя на поверхности воды, перенесенный на твердую подложку. Поэтому агрегаты красителя в пленке ЛБ очень похожи по своим физическим свойствам на агрегаты красителей в обычных водных растворах. Надо отметить, что именно в водных растворах наиболее сильно проявляются процессы ассоциации красителей /1/. Для некоторых полиметиновых красителей в водных растворах была открыта особая форма ассоциации, а именно, упорядоченная агрегация, отличная от кристалла и названная "полимерной". Независимо Шайбе /2/ и Джелли /3/ обнаружили образование в воде сложных комплексов цианиновых красителей, получивших название "полимеров Шайбе" или J-агрегатов. Увеличение концентрации таких красителей в растворе приводит к появлению в спектрах поглощения очень узкой спектральной полосы, в то время как максимум мономерной полосы красителя исчезает. Полуширина этой полосы примерно в 6 раз меньше, чем полуширина спектра мономерного поглощения (конечно, величина сужения зависит от конкретного красителя). Максимум спектра поглощения J-агрегатов смещен в красную область относительно спектра поглощения мономера. Аналогичное поведение, т.е. сужение и сдвиг спектра в красную область наблюдается и в люминесценции J-агрегатов. Стоксов сдвиг между поглощением и люминесценцией очень мал. Прослеживается корреляция: чем больше сужение полос поглощения и люминесценции, тем меньше стоксов сдвиг.

Ферстер /4/ предложил модель J-агрегатов, согласно которой плоские молекулы красителя располагаются в ряд, эквидистантно друг за другом, и обладают свойством трансляционной симметрии. Если осцилляторы отдельных молекул, входящих в J-агрегат, имеют одинаковую амплитуду и фазу колебаний, то последние суммируются, что дает результирующий момент перехода, отличный от момента каждого составляющего осциллятора; это, по мнению Ферстера, и должно привести к появлению новой полосы поглощения и люминесценции. Малая ширина этой полосы связана с тем, что трансляционная симметрия имеется только вдоль оси агрегата. В таком случае ширина определяется переходами, разрешенными правилами отбора. Для линейного J-агрегата из N молекул в результате их взаимодействия возникает экситонная зона, состоящая из N дискретных экситонных состояний. Полоса разрешенных компонент становится в этом случае очень узкой, так как возбуждение здесь "размазано" по многим молекулам, а каждая молекула

обладает приблизительно такой же электронной структурой, как и молекула в основном состоянии, т.е. принцип Франка—Кондона разрешает здесь лишь бесколебательный электронный переход 0—0.

На основе теории молекулярных экситонов в /5, 6/ была разработана более строгая, чем у Ферстера, теория, учитывающая электронно-колебательные взаимодействия в J-агрегатах и объясняющая сужение полосы поглощения и люминесценции, красный сдвиг полосы J-агрегатов относительно мономеров и малый стоксов сдвиг между полосами поглощения и люминесценции J-агрегатов. В /7/ предложена теория, объясняющая зависимость времени жизни флуоресценции (τ_J) J-агрегатов от температуры и уменьшение τ_J по сравнению с мономерами. В /5/ показано, что ширина полосы J-агрегатов пропорциональна $N^{-1/2}$, где N — число молекул, образующих агрегат. В /7/ показано, что τ_J пропорционально N^{-1}. Таким образом, чем больше агрегат, тем уже спектр и меньше τ_J. В пленках ЛБ J-агрегация пока еще не так хорошо изучена, как в растворах. Поэтому сейчас J-агрегаты интенсивно исследуются в пленках ЛБ /9/.

Спектры поглощения и флуоресценция тиацианинового красителя, встроенного в пленки ЛБ жирных кислот, стеариновой /10/ и арахиновой /11/, исследованы при комнатной температуре. Измеренное в /10/ время жизни флуоресценции тиацианинового красителя составляет около 1,2 нс. Имеется несоответствие в положении максимума флуоресценции в этих работах: 470 нм в /10/ и 490 нм /11/. Спектр поглощения в /11/ имеет два максимума при 405 и 435 нм, в /10/ один максимум при 435 и плечо при 407 нм. Концентрации красителя в пленке ЛБ в обеих работах велики, но различаются условия образования монослоя на поверхности воды и условия нанесения пленки, поэтому возможно, что в таком случае в /11/ начинают образовываться агрегаты, тогда как в /10/ имеются только мономеры.

В связи с вышеизложенным представляло интерес измерить при комнатной и азотной температурах спектры поглощения и флуоресценции, а также времена жизни флуоресценции ЛБ пленок, состоящих целиком из тиацианинового красителя, в которых возможно образование J-агрегатов, и тиацианинового красителя в растворе с малой концентрацией, в котором краситель не образует агрегатов.

Тиацианиновый краситель был получен из лаборатории А.И. Толмачева (ИОХ АН УССР). Пленки изготавливались на установке Joyce-Loebl, при поверхностном давлении 0,029 Н/м, температуре 21 °С и скорости подложки 5 см/ч. Спектры поглощения и флуоресценции измерялись с помощью оптического многоканального анализатора EGG PAR. Кинетика затухания флуоресценции измерялась методом коррелированного счета одиночных фотонов на спектрофлуориметре Edinburgh Instruments 199, абсолютная ошибка в определении времени жизни флуоресценции не превышала 0,2 нс. Для измерений при низкой температуре пленки ЛБ помещались в криостат, поддерживающий температуру 100 К.

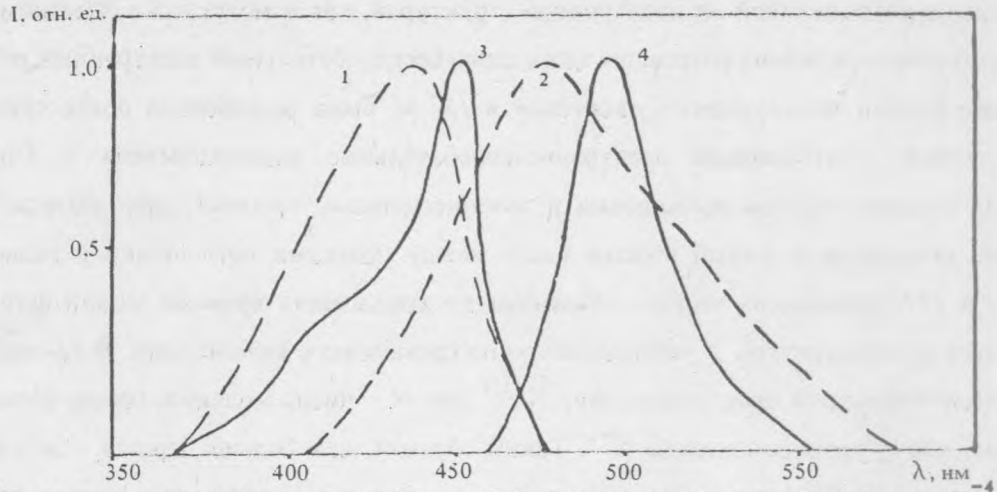

Рис. 2. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) растворов тиацианинового красителя в бензоле 10^{-4} М; спектры поглощения (3) и флуоресценции (4) пленки ЛБ из тиацианинового красителя при T = 293 K.

Спектры флуоресценции и поглощения пленок ЛБ, состоящих только из тиацианинового красителя, при 293 K приведены на рис. 2. Там же приведены спектры поглощения и флуоресценции красителя в растворе бензола с концентрацией 10^{-4} М. Спектр поглощения в растворе имеет максимум при 435 нм и ширину на полувысоте $\Delta\lambda \approx 50$ нм ($\Delta\omega \approx 2713$ см$^{-1}$). Спектр флуоресценции в растворе имеет максимум при 470 нм и $\Delta\lambda \approx 80$ нм ($\Delta\omega \approx 3497$ см$^{-1}$). Таким образом, спектры поглощения и флуоресценции тиацианинового красителя в разбавленном растворе бензола (соответствующие мономерам) совпадает со спектрами поглощения и флуоресценции в пленке ЛБ, полученными в /10/. Время жизни в этом растворе $\tau_M \approx 1$ нс, что тоже совпадает с результатами /10/. Отсюда можно сделать вывод, что в пленках ЛБ, которые изучались в /10/, наблюдалась люминесценция мономеров.

Спектр поглощения в пленке ЛБ имеет максимум при 457 нм и плечо при 410 нм, ширина спектра на полувысоте $\Delta\lambda \approx 29$ нм ($\Delta\omega \simeq 1430$ см$^{-1}$). Т.е. спектр поглощения в ЛБ пленке уже, чем в растворе, примерно в два раза и сдвинут в красную область на 22 нм. Спектр флуоресценции в пленке ЛБ имеет максимум при 490 нм и ширину на полувысоте $\Delta\lambda \approx 37$ нм ($\Delta\omega \simeq 1530$ см$^{-1}$). Т.е. спектр флуоресценции в пленке ЛБ уже, чем в растворе, примерно в два раза и сдвинут в красную область на 20 нм. Таким образом, спектры флуоресценции и поглощения в исследуемых пленках ЛБ сужены и сдвинуты в красную область относительно спектров в растворе при комнатной температуре. Спектры флуоресценции измерены для пленок на кварцевых, кремниевых, золотых подложках и на подложках из арсенида галлия. Они совпадают со спектрами, измеренными в /11/. При 100 K поведение спектров флуоресценции в пленке ЛБ такое же, как и при 293 K.

Диполь агрегата ориентирован в том же направлении, что и диполи отдельных молекул, из которых состоит агрегат. Поэтому измерения спектров поляризованного поглощения (при изменении угла падения α относительно подложки и поляризации света) дают информацию об

ориентации молекул в пленке ЛБ относительно подложки /12/. Поляризованные спектры поглощения измерены только для пленок, нанесенных на кварцевые подложки. Поляризованные спектры поглощения с плоскостью поляризации, параллельной и перпендикулярной направлению движения подложки через поверхность раздела при получении пленки, при $\alpha = 90°$ не различаются между собой. При α = 30 и 45° поглощается свет только с поляризацией, имеющий отличную от нуля проекцию на плоскость подложки. Это говорит о том, что нет никакого упорядочения в расположении молекул красителя в плоскости подложки, и что осцилляторы поглощения лежат в плоскости подложки.

Таблица 1

Времена жизни флуоресценции пленок ЛБ из тиацианинового красителя

T, K	293	293	293	293	293	100
Подложка	GaAs	кварц	Au	Si	р-р в бензоле 10^{-4} M	кварц
τ, нс	0,4	0,5	0,6	0,5	1,0	0,4
χ^2	1,4	1,0	1,6	1,1	1,3	1,3

Времена жизни флуоресценции τ_J для пленок, нанесенных на различные подложки, приведены в табл. 1. Для всех подложек $\tau_J \approx 0{,}5$ нс. Там же приведено время жизни флуоресценции τ_M для разбавленного раствора. При температуре 100 K τ_J не увеличивается. По-видимому, независимость времени жизни от типа подложки объясняется тем, что пленки достаточно толстые (100 монослоев). Малое время жизни τ_J по сравнению с временем жизни, определенным в /8/, и τ_M мономеров в растворе, а также поведение τ_J при понижении температуры согласуются с выводами теории /6/ и объясняются образованием J-агрегатов в пленке ЛБ. Очевидно, что образование J-агрегатов объясняет сужение и сдвиг спектров поглощения и флуоресценции в ЛБ пленке по отношению к спектрам в растворе.

Можно оценить размер J-агрегата из спектральных ($\Delta\omega_M/\Delta\omega_J \approx N^{1/2}$) и кинетических данных ($\tau_M/\tau_J \approx N$), откуда следует $N \approx 5$.

Итак, по нашему мнению сужение и сдвиг спектров поглощения и флуоресценции красителя в пленке ЛБ по сравнению со спектрами в растворе, а также характерное уменьшение времени жизни флуоресценции свидетельствуют об образовании J-агрегатов в пленках ЛБ.

Исследована также кинетика затухания флуоресценции этих пленок при возбуждении альфа-частицами (рис. 3). Видно, что флуоресценция затухает очень быстро, ширина импульса фотоотклика на полувысоте порядка 1,6 нс. Представляется перспективным использование пленок ЛБ, построенных из тиацианинового красителя, для создания эффективных пленочных сцинтилляторов, так как такая система обладает высоким квантовым выходом, малой толщиной и коротким временем фотоотклика.

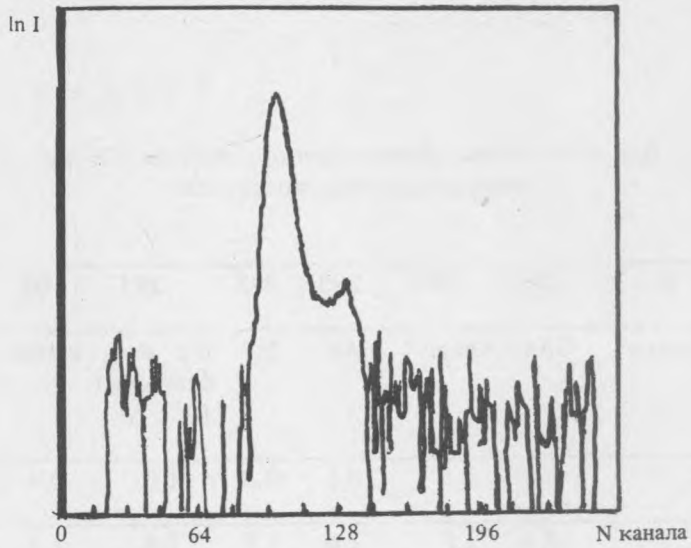

Рис. 3. Фотоотклик пленки ЛБ из тиацианинового красителя при возбуждении альфа-частицами. Ширина на полувысоте 1,6 нс. 1 канал = 0,43 нс.

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. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. М., Наука, 1967.
2. Scheibe G. Naturwiss., **25**, 474 (1937).
3. Jelley E.E. Nature (London), **138**, 1009 (1936).
4. Forster Th. Fluoreszenz organischer Verbindungen. Vandenhoeck and Ruprecht, Gottingen, 1951.
5. Knapp E.W. Chem. Phys., **85**, 73 (1984).
6. Scherer P.O.J. Chem. Phys., **86**, 269 (1984).
7. Mukamel S. et al. J. Chem. Phys., **91**, 269 (1989).
8. Wiersma D.A. et al. Chem. Phys. Lett., **165**, 45 (1990).
9. Penner T.L. Thin Solid Films, **160**, 241 (1988).
10. Yamazaki I. et al. J. Phys. Chem., **94**, 516 (1990).
11. Mobius D. Chem. Phys. Lett., **28**, 17 (1974).
12. Kuhn H. et al. Physical Methods of Chemistry. Wiley, New York, 1972.

Поступила в редакцию 14 февраля 1991 г.