

# ПОЛУЧЕНИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ РОДАМИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

(Представлена академиком НАН РК Б. Н. Мукашевым)

Получены смешанные пленки Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) на основе амфи菲尔ных родаминовых красителей и гидрофобно-модифицированного полиамфолита. Сделаны предположения о возможной ориентации молекул красителей в монослое и ЛБ-пленках. Исследованы спектры поглощения и флуоресценции ЛБ-пленок при различных соотношениях красителя и полимера. Установлено, что вследствие плотной упаковки молекул в ЛБ-пленках происходит эффективная агрегация молекул красителей, приводящая к уменьшению квантового выхода флуоресценции пленок. Рассмотрена термическая стабильность ЛБ-пленок на основе полимера.

В настоящее время в микро- и оптоэлектронике наряду с неорганическими соединениями широко используются тонкие пленки органических материалов. Известны примеры получения тонкопленочных устройств оптической записи, хранения и отображения информации [1, 2], нелинейной оптики [3, 4], преобразователей солнечной энергии, сенсоров [5] и др. Одним из наиболее перспективных способов

получения тонких органических пленок является метод Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ). Практически с помощью этого метода можно целенаправленно и под контролем создавать наноразмерные органические и биоорганические системы на твердых подложках.

Использование органических люминофоров с высоким квантовым выходом флуоресценции в

видимой области спектра в качестве центров свечения в ЛБ-технологии может привести к созданию органических светодиодов и активных сред перестраиваемых лазеров с заданнойnanoструктурой и соответственно прогнозируемыми оптическими свойствами. Среди широкого класса органических люминофоров большими квантовыми выходами флуоресценции обладают родаминовые красители, в связи с чем они используются в качестве активных сред в перестраиваемых лазерах.

В работах [6, 7] исследованы спектрально-люминесцентные свойства смешанных ЛБ-пленок родаминовых красителей I (гептадециловый эфир родамина C) и II (3,6-октадециламино)-9-( $\alpha$ -карбоксифенил)ксантиний хлорид) со стеариновой кислотой. Установлено, что путем варьирования концентраций молекул красителя в пленке и давления переноса можно изменять их оптические свойства, в частности квантовые выходы флуоресценции. Однако, несмотря на то, что использование жирной кислоты позволило получить более стабильные монослои люминофоров, а следовательно, и качественные ЛБ-пленки, тем не менее по эксплуатационным свойствам такие пленки уступают мультислойным покрытиям на основе полимеров [8], так как жирные кислоты имеют низкие температуры плавления.

ЛБ-пленки на основе полимеров или смешанные ЛБ-пленки на их основе обладают рядом преимуществ. Прежде всего это связано с их термической и механической стабильностью, устойчивостью к действию агрессивных сред [8].

В настоящей работе приготовлены ЛБ-пленки нового амфи菲尔ного полиамфолита, полученного в результате циклополимеризации гидрофобно замещенного диалиамина с малеиновой кислотой [9,10], а также смешанные ЛБ-пленки родаминовых красителей I и II с гидрофобно-модифицированным полиамфолитом. Структурные формулы звена полимера и молекул красителей приведены на рис. 1. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства молекул красителей в ЛБ-пленках при различных концентрациях люминофора и полимера.

**Методика эксперимента.** Синтез и характеристики амфи菲尔ного полиамфолита приведены в работе [9].

Мономолекулярные пленки сформированы на поверхности раздела фаз вода/воздух в ленгмюровской ванне. Использовалась бидистиллированная, деионизованная вода. Поверхностное натяжение воды при pH=5,6 и температуре 17°C составляло

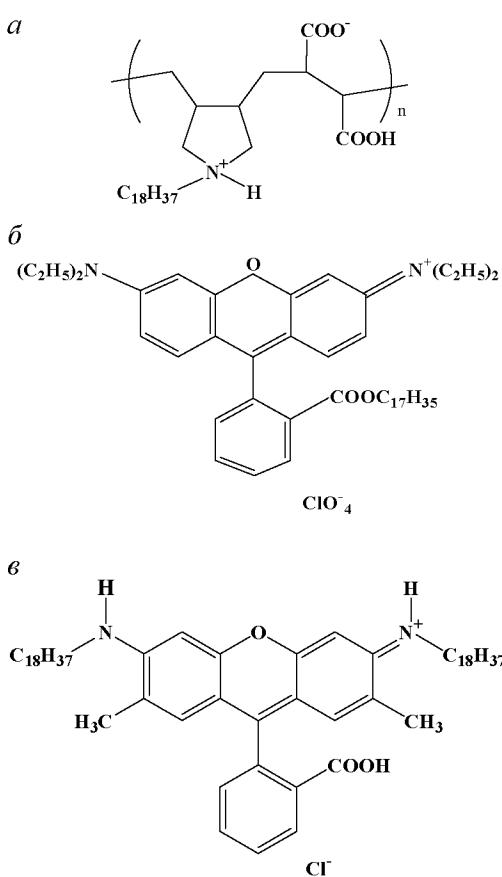


Рис. 1. Структурные формулы мономерного звена полиамфолита (a) и молекул красителей I (b) и II (c)

72,8 мН/м. В качестве подложек использовался плавленый нелюминесцирующий кварц. На водную субфазу полиамфолит наносился из трех типов растворов: этанола, смеси этанола с хлороформом и смеси этанола с гексаном в объемных соотношениях 1:9. Смешанные монослои наносились из смеси этанола с хлороформом в объемном соотношении 1:4. Двухкомпонентные монослои молекул полиамфолита и органических люминофоров I, II были приготовлены при концентрациях молекул красителей 9, 17, 33, 50, 67 моль %. Изотермы сжатия монослоев измерялись при температуре 20°C. Перенос монослоев на подложки из нелюминесцирующего кварца осуществлялся вертикальным методом по Z и Y типам при давлениях переноса  $p_{\text{пер}} = 30$  мН/м и скорости движения пластинки через монослои 0,02 мм/с. Толщина пленок составляла 20 монослоев.

Спектры поглощения и флуоресценции измерялись на универсальном спектральном вычислительном комплексе КСВУ-23. Квантовые выходы флуоресценции красителей в ЛБ-пленках определялись относительным методом, описанным в работе [11].

В качестве стандартов использовались этанольные растворы данных красителей с концентрацией  $10^{-6}$  моль/л.

**Результаты и обсуждение.** На рис. 2 приведена изотерма сжатия монослоя полиамфолита на границе раздела воздух–вода (кривая 1), описывающая зависимость поверхностного давления  $p$  от площади на мономерный остаток  $A$ . Полимер наносился на водную субфазу из смеси этанола с хлорформом. Для указанного раствора наблюдалось наилучшее растекание пленки. Вопрос об истинности монослоя полимера исследовался путем нанесения полиамфолита на водную субфазу из различных растворов. Однако в этом случае положение изотерм сжатия изменялось, что свидетельствует об образовании неистинного монослоя полимера, в котором часть мономерных звеньев не контактирует с поверхностью субфазы.

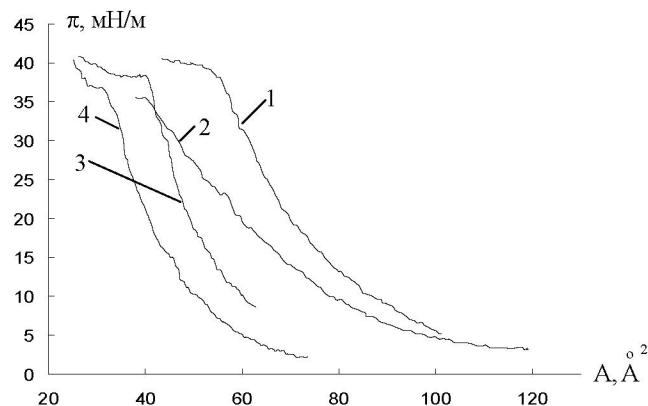


Рис. 2. Изотермы сжатия монослоев:  
1 – полиамфолит; 2 – краситель I; 3 – краситель I: полимер (50:50 моль %); 4 – краситель I: полимер (17:83 моль %)

Как видно из рис. 2, изотерма 1 типична для жидкого состояния [12]. Из изотермы при ее экстраполяции на нулевое давление определена предельная площадь, занимаемая мономерным остатком  $A_0, \text{Å}^2$  полиамфолита, которая равна  $85 \text{ Å}^2$ . Давление коллапса монослоя полимера составляло около  $40 \text{ мН/м}$ , при этом удельная площадь, приходящаяся на звено полимера, равнялась  $55 \text{ Å}^2$ . При давлении переноса пленки полиамфолита  $p_{\text{пер}} = 30 \text{ мН/м}$  площадь на мономерный остаток составляла  $A = 64 \text{ Å}^2$ .

Из конформационного анализа мономерного звена полиамфолита, выполненного в силовом поле

MM2, найдена конформация звена с площадью, соответствующей экспериментальной. Установлено, что площади  $85 \text{ Å}^2$  соответствует конформация звена, представленная на рис. 3, а, расчетная площадь которой с учетом вандерваальсовых радиусов атомов составляет  $71 \text{ Å}^2$ .

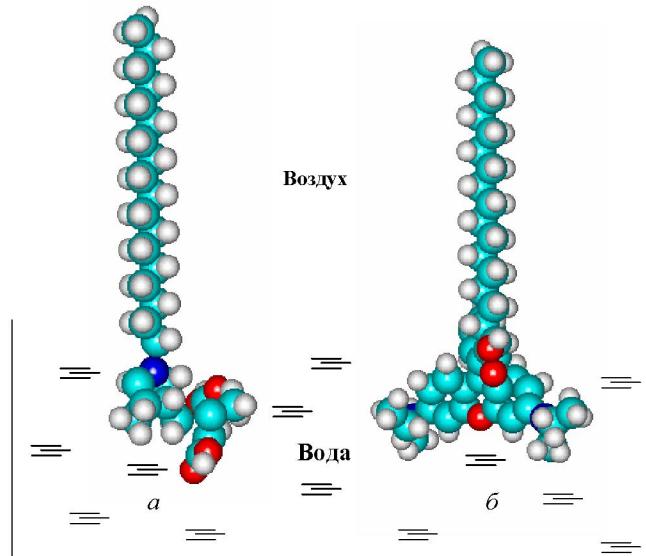


Рис. 3. Схематичное представление ориентации звена полиамфолита (а) и молекулы люминофора I (б) на поверхности воды

В целях установления возможности поддержания необходимой плотности монослоя в процессе получения ЛБ-пленки полимера была изучена стабильность монослоев полиамфолита. В течение 2 ч проводились наблюдения за уменьшением площади монослоя при постоянном поверхностном давлении ( $p=30 \text{ мН/м}$ ) и, наоборот, фиксировались изменения поверхностного давления при остановке подвижного барьера (площадь монослоя  $A$  постоянная). В первом случае незначительные изменения площади происходили в течение первых 10 мин, в дальнейшем площадь монослоя существенно не изменилась. Во втором случае поверхностное давление в среднем уменьшалось на  $2 \text{ мН/м}$  после 2 ч наблюдения при начальном давлении  $30 \text{ мН/м}$ . Полученные данные указывают на относительно высокую стабильность монослоев полимера. Аналогичные исследования выполнены и для смешанных монослоев красителя и полимера. Оказалось, что данные монослои также являются стабильными.

Изотерма сжатия монослоя красителя I типич-

на для жидкокристаллического состояния [12]. Удельная площадь, приходящаяся на одну молекулу красителя, при давлении  $p=30$  мН/м составляла  $A=82$ .

Данные конформационного анализа, проведенного в силовом поле MM2, указывают на то, что даже если в молекулах красителя хромофоры ориентированы перпендикулярно поверхности водной субфазы (рис. 3, б), а это способствует уменьшению занимаемой площади, площадь молекулы тем не менее больше  $84 \text{ \AA}^2$ . Поэтому можно предположить,

что хромофорная часть молекулы красителя I частично выходит из плоскости поверхности воды.

Изотермы смешанных монослоев красителя I и полимера отличаются от изотерм составляющих их соединений (см. рис. 2). Поверхностное давление начинает увеличиваться при меньших удельных площадях, приходящихся на одну молекулу. Кроме того, изотермы имеют более крутую форму. Для монослоя с молярным соотношением молекул красителя и полимера 50:50 давление коллапса монослоя составляет  $38 \text{ mN/m}$  при удельной площади  $42 \text{ \AA}^2$  на одну молекулу. Для монослоя с молярным соотношением 17:83 (краситель:полимер) давление коллапса уменьшается до  $36 \text{ mN/m}$  при удельной площади  $33 \text{ \AA}^2$  на одну молекулу. Увеличение плотности упаковки молекул красителей и полимера в смешанных монослоях можно объяснить размещением молекул красителя между неэффективно упакованными окта-дециловыми радикалами полимера или перегруппировкой гидрофильных частей полимера в результате сильного электростатического взаимодействия между анионными группами полимера и катионами красителя.

Изотерма сжатия монослоя красителя II представлена на рис. 4 (кривая 1). При сжатии монослоя в интервале  $p=5$  до  $p=16$  мН/м сохраняется жидкая фаза. Затем наблюдается переход от жидкокристаллического состояния к более конденсированному ( $p=16-22$  мН/м). При дальнейшем сжатии монослой переходит в жидкокристаллическое состояние. Из  $p-A$  изотермы были оценены площади, занимаемые одной молекулой красителя II при различных состояниях монослоя. Полученные величины сравнивались с расчетными данными конформации молекулы красителя II в силовом поле MM2. В жидкой фазе предельная площадь молекулы больше  $140 \text{ \AA}^2$ , что

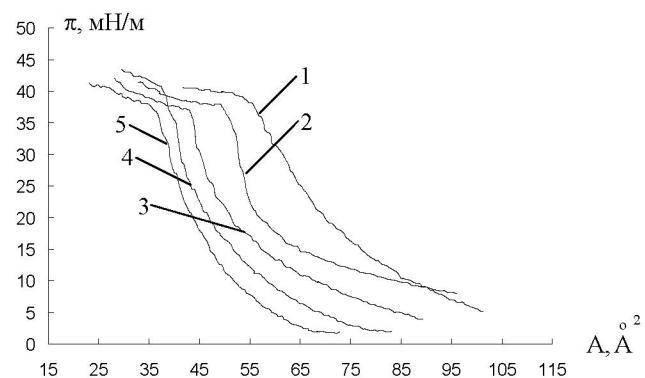


Рис. 4. Изотермы сжатия монослоев: 1 – полиамфолит; 2 – краситель II; 3 – краситель II: полимер (50:50 моль %); 4 – краситель II: полимер (33:67 моль %); 5 – краситель II: полимер (17:83 моль %)

соответствует ситуации, когда плоскость хромофорной части молекулы лежит на поверхности воды (рис. 5, а). В этом случае расчетная площадь составляла  $154 \text{ \AA}^2$ . При давлении  $p=16 \text{ mN/m}$  предельная

площадь молекулы уменьшается до  $90 \text{ \AA}^2$ . Эта ве-

личина соответствует расчетной ( $102 \text{ \AA}^2$ ) при перпендикулярном расположении хромофорной части молекулы к поверхности водной субфазы (рис 5, б). В жидкокристаллическом состоянии предельная площадь соответствует еще более плотной упаковке молекул красителя II в монослое, когда угол поворота фенильного кольца молекулы, который согласно конформационным расчетам для изолиро-

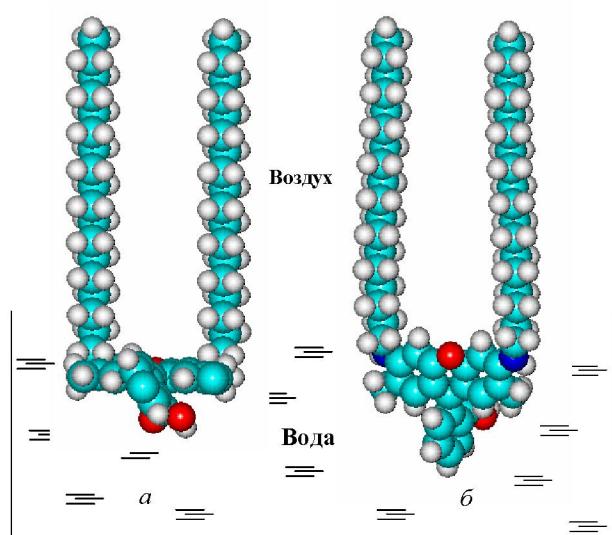


Рис. 5. Схематичное представление ориентации молекулы люминофора II на поверхности воды при различных состояниях монослоя

ванной молекулы составляет с плоскостью хромофора  $58^\circ$ , уменьшается. Наличие двух гидрофобных цепей в молекуле красителя II стабилизирует ее положение в монослое, позволяя получать более конденсированное состояние по сравнению с монослоем красителя I.

Изотермы смешанных монослоев красителя II и полимера (см. рис. 4) соответствуют более компактной упаковке молекул в монослое по сравнению с монослоями исходных составляющих, что объясняется аналогично случаю смешанных монослоев красителя I.

Формирование ЛБ-пленки полимера на кварцевой пластинке осуществлялось по Y-типу – комбинация X- и Z-типов. Средний коэффициент переноса монослоя (отношение площади уменьшения монослоя к площади погружающей части подложки) X-типа был меньше, чем Z-типа, средний же коэффициент переноса был равен  $k_{\text{пер}} = 0,99$ . Количество монослоев в ЛБ-пленке составляло 20.

Высокий коэффициент переноса монослоя полимера по Y-типу связан, вероятно, с образованием центросимметричной ЛБ-пленки, в которой отдельно взаимодействуют друг с другом полярные части молекул и отдельно гидрофобные. Поскольку рассматриваемый полимер является полиамфолитом [9], то взаимодействие полярных групп носит цвиттерионный характер и является достаточно сильным, поэтому при нанесении монослоя Z-типа коэффициент переноса больше, чем в случае X-типа (определяется взаимодействием гидрофобных частей).

Для определения наличия ЛБ-пленки полимера на подложке измерен электронный спектр поглощения образца в ультрафиолетовой области спектра. В спектре наблюдалось лишь крыло полосы поглощения, максимум которой находится на область 180–190 нм. Данная полоса соответствует простейшему хромофору в молекуле полимера – карбонильной группе.

Смешанные ЛБ-пленки краситель:полимер наносились также по Z-типу. Для концентраций красителя I в пленках, равных 17, 33, 50, 67 моль%, пленки были визуально однородными. В случае красителя II смешанные ЛБ-пленки имели неоднородную островковую структуру. Изображения микроструктуры пленок, полученные с помощью оптического микроскопа, указывают на островковый характер смешанных ЛБ-пленок как красителя I, так и красителя II (рис. 6). Это, вероятно, связано с формированием агрегатов молекул красителей в монослое.

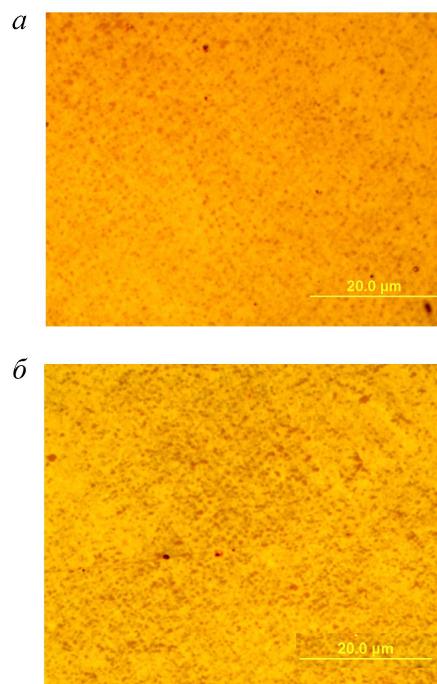


Рис. 6. Изображения микроструктуры смешанных ЛБ-пленок красителей I (а) и II (б), полученные с помощью оптического микроскопа Olympus GX-71

Значительное уширение и сдвиги максимумов полос спектров поглощения и флуоресценции красителей I, II в ЛБ-пленках по сравнению с их этанольными растворами указывают на протекание процессов агрегации плотно упакованных в пленке молекул красителей. По форме и положению полос поглощения агрегатов можно судить об их структуре [13]. Согласно экситонной модели молекулярных агрегатов [13] в димере возбужденный электронный уровень  $S_1$  расщепляется на два подуровня с большей и меньшей энергиями соответственно. Для «параллельных» димеров (димер типа «сэндвич») разрешенным является коротковолновый переход, а для «плоских» – длинноволновый. Как правило, излучательные переходы наблюдаются у «плоских» димеров [14].

На рис. 7 приведены спектры поглощения и флуоресценции смешанных ЛБ-пленок красителя I с концентрациями люминофора 17 и 50 моль%. В спектре поглощения наблюдаются две полосы. Наиболее интенсивная полоса ( $\lambda_{\text{max}} = 565$  нм при концентрации 50 моль%) смещена в длинноволновую область спектра по сравнению с полосой поглощения молекул красителя I в этанольном растворе ( $\lambda_{\text{max}} = 546$  нм). Слабоинтенсивная полоса ( $\lambda_{\text{max}} = 528$  нм при концентрации 50 моль%), проявляющаяся как

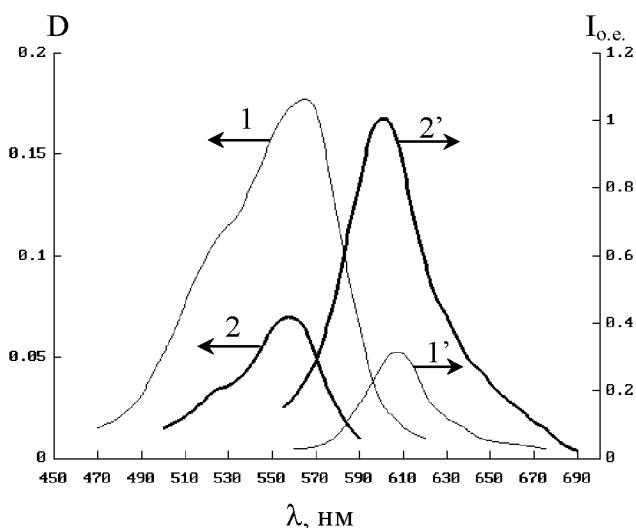


Рис. 7. Спектры поглощения (1,2) и люминесценции (1',2') смешанных ЛБ-пленок краситель I:полиамфолит при различных концентрациях люминофора:  
1,1' – 50 моль%; 2,2' – 17 моль%

плечо на кривой поглощения, расположена с коротковолновой стороны максимума полосы этанольного раствора. Характерно, что с уменьшением концентрации молекул красителя в пленке происходит коротковолновый сдвиг максимумов поглощения длинноволновой полосы и плеча. Кроме того, увеличивается и соотношение между интенсивностями длинно- и коротковолновой полос. Например, для концентрации 17 моль% полосы сдвинуты в синюю область на 5–7 нм по сравнению с концентрацией 50 моль%, а соотношения между интенсивностями полос для концентраций 17 и 50 моль% составляют 0,5 и 0,66 соответственно.

Возбуждение флуоресценции ЛБ-пленок красителя I проводилось на длине волны 540 нм. Полученные спектры флуоресценции пленок расположены в длинноволновой области по отношению к спектрам флуоресценции этанольного раствора красителя ( $\lambda_{\text{max}}^f = 582$  нм). При этом увеличение содержания красителя в пленке приводит к эффективному тушению флуоресценции (рис. 7). Установлено, что наибольшее значение квантового выхода флуоресценции наблюдается для концентрации красителя 17 моль% (см. таблицу). Помимо этого при увеличении концентрации красителя происходит небольшой сдвиг спектров флуоресценции в длинноволновую область. Например, для концентраций 17 и 50 моль% максимумы флуоресценции находятся на длинах волн 600 и 607 нм соответственно.

#### Спектрально-люминесцентные характеристики красителя I в ЛБ-пленках

Концентрация красителя в ЛБ-пленке, моль%	Оптическая плотность в максимуме поглощения	Квантовый выход флуоресценции
50	0,18	0,03
33	0,11	0,08
17	0,07	0,3
9	0,06	0,19

Форма и положение полос в спектрах поглощения ЛБ-пленок красителя I указывают на образование в пленке преимущественно плоских и небольшого числа параллельных димеров, наряду с которыми в пленке могут присутствовать и мономеры. Причем уменьшение содержания красителя в ЛБ-пленках приводит к уменьшению вероятности образования как плоских, так и параллельных димеров и, как следствие, к коротковолновому сдвигу спектров и уменьшению интенсивности плеча. Изменения, наблюдавшиеся в спектрах флуоресценции, подтверждают данные предположения. Длинноволновый сдвиг максимума полосы флуоресценции по сравнению с мономерным свечением указывает на то, что флуоресценция в ЛБ-пленке красителя I обусловлена излучательной дезактивацией энергии электронного возбуждения с нижнего экситонного уровня плоских димеров, которые могут обладать люминесцентной способностью. Полученные спектры флуоресценции достаточно широкие и представляют собой, вероятно, суммарный контур, охватывающий полосу мономеров и димеров. Хорошо известно, что процессы агрегации приводят к эффективному тушению флуоресценции красителей [15], которое может быть обусловлено, в частности, неактивным поглощением агрегатов, не обладающих люминесцентной способностью и безызлучательным переносом энергии электронного возбуждения от мономеров на нелюминесцирующие агрегаты, служащие ловушками энергии. Кроме того, даже димеры, у которых разрешены излучательные переходы, имеют весьма высокую вероятность протекания процесса интеркомбинационной конверсии из-за сближения синглетного и триплетного уровней, которая конкурирует с флуоресценцией [13]. Этим и объясняются низкие значения квантовых выходов флуоресценции ЛБ-пленок красителя I (см. таблицу).

При облучении ЛБ-пленок красителя I излучением с длиной волны 540 нм происходит возбуждение преимущественно параллельных димеров и

мономеров. При этом плотная упаковка молекул красителя в пленке будет приводить к процессу миграции электронной энергии возбуждения мономеров в результате диполь-дипольного переноса энергии на нижний экситонный уровень параллельных и плоских димеров, причем последние излучают кванты флуоресценции с максимумом на длине волны в области 600–610 нм. При уменьшении содержания красителя в пленке, как уже указывалось ранее, уменьшается и число агрегатов. Однако число параллельных димеров уменьшается быстрее, чем плоских, что видно из соотношений интенсивностей плача и длинноволновой полосы, как следствие происходит рост интенсивности флуоресценции.

Подобно ЛБ-пленкам люминофора I молекулы красителя II также участвуют в процессах агрегации, что приводит к деформации спектров поглощения и флуоресценции ЛБ-пленок красителя II по сравнению со спектрами его этанольного раствора ( $I_{\max} = 525$  нм). Однако соотношение между интенсивностями коротковолнового плача и длинноволнового максимума а в спектрах поглощения красителя II намного больше, чем у красителя I (для концентраций 50 моль% у красителя I  $a=0,66$ , а у красителя II  $a=0,85$ ), а длинноволновый максимум испытывает меньший сдвиг в красную область относительно поглощения этанольного раствора (рис. 8). Спектры флуоресценции ЛБ-пленок красителя II состоят из одной полосы, по форме и по положению максимума

она подобна полосе флуоресценции этанольного раствора красителя, но немного уширена. Например, полуширина полосы флуоресценции люминофора II в этаноле составляет 43 нм, а в ЛБ-пленке при концентрации 17 моль% – 52 нм. С уменьшением процентного содержания красителя II в пленке, как и в случае красителя I, происходит коротковолновый сдвиг спектров флуоресценции. К примеру, максимум флуоресценции ЛБ пленки с концентрацией красителя 17 моль% сдвигнут на 10 нм в синюю область по сравнению с соответствующей величиной для концентраций 50 моль%. Кроме того, интенсивность флуоресценции люминофора II уменьшается с ростом его концентрации в пленке (рис. 8).

Наличие в спектре поглощения ЛБ-пленки красителя II интенсивного коротковолнового плача ( $I_{\max} = 512$  нм) и длинноволновой полосы ( $I_{\max} = 535$  нм) по сравнению с поглощением молекул красителя в этиловом спирте ( $I_{\max} = 525$  нм) указывает на образование «параллельных» и «плоских» димеров. Причем число «параллельных» димеров в мультимолекулярных пленках красителя II больше, чем в пленках красителя I. Как уже указывалось, при давлении переноса монослоя молекулы красителя II плотно упакованы, причем согласно данным, полученным из изотерм сжатия и конформационного анализа, наиболее выгодной конфигурацией димера является параллельная, которая, возможно, стабилизируется взаимодействием между гидрофобными цепями молекул. Близкое расположение молекул формирует также небольшое число «плоских» агрегатов. Возбуждение флуоресценции осуществлялось с коротковолновой стороны контура полосы поглощения на длине волны 520 нм, при этом, как и в предыдущем случае, возбуждались параллельные димеры и мономеры красителя.

В результате неактивного поглощения параллельных димеров и миграции энергии электронного возбуждения с мономеров на нелюминесцирующие димеры квантовые выходы флуоресценции ЛБ-пленок красителя II имеют низкие значения. Поскольку в ЛБ-пленке красителя II присутствует небольшое количество димеров «плоского» типа, то в спектре флуоресценции имеется принадлежащая им полоса, однако из-за более интенсивного свечения мономеров она не проявляется на суммарном контуре полосы флуоресценции, а лишь немногим ее уширяет. В пользу данного предположения свидетельствует и тот факт, что при уменьшении доли молекул красителя в пленке число агрегированных

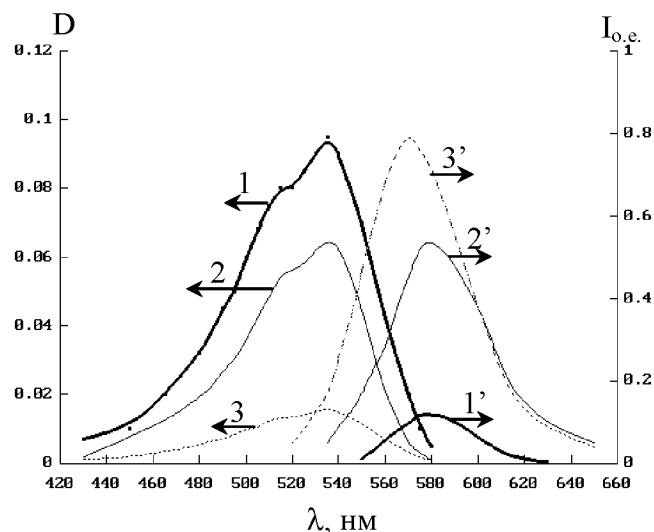


Рис. 8. Спектры поглощения (1,2,3) и люминесценции (1',2',3') смешанных ЛБ-пленок краситель II-полиамфолит при концентрации люминофора:  
1,1' – 50 моль%; 2,2' – 33 моль%; 3,3' – 17 моль%

форм молекул, в частности плоских димеров, уменьшается, и, как следствие, наблюдается сдвиг спектров в коротковолновую область.

Для выяснения вопроса термической стабильности исследованных пленок была проведена серия экспериментов, в которой ЛБ-пленки полиамфолита, а также смешанные ЛБ-пленки красителя I с полиамфолитом и со стеариновой кислотой нагревались до температуры 200°C и выдерживались 30 мин при атмосферном давлении. Изменения, происходящие с ЛБ-пленками, контролировались с помощью измерения электронных спектров поглощения. Было обнаружено, что после нагревания ЛБ-пленки полимера оптическая плотность в максимуме полосы поглощения полимера ( $I_{\max} = 200$  нм) уменьшилась по сравнению с исходной в 1,3 раза. В результате нагревания смешанных пленок краситель:полиамфолит, краситель:стеариновая кислота при одинаковых условиях оптическая плотность D на длине волн 200 нм для пленок на основе полимера снизилась в 1,3 раза, а для пленок на основе стеариновой кислоты – в 2 раза. В максимуме полосы поглощения красителя ( $I_{\max} = 565$  нм) D уменьшилась в 1,5 и в 2 раза для пленок на основе полимера и стеариновой кислоты соответственно.

В целях улучшения механических и термических свойств изучаемых ЛБ-пленок была приготовлена многослойная структура, состоящая из 10 монослоев полимера, 20 смешанных монослоев полимер:краситель I (17:83 моль%) и 10 монослоев полимера. Данный образец был прогрет при температуре 80°C в течение 4 ч при атмосферном давлении. Электронный спектр поглощения образца после термической обработки не изменился, тогда как интенсивность флуоресценции увеличилась в 8 раз. Данный факт может быть обусловлен тем, что при нагревании пленки происходит отжиг микродефектов, которые могли ранее выполнять функцию ловушек энергии электронного возбуждения. Дальнейшее прогревание образца не приводило к изменениям интенсивности флуоресценции.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать следующие выводы. Использование полимера позволяет получать более конденсированные монослои красителей на поверхности водной субфазы, которые хорошо переносятся на твердые подложки. Полученные пленки обладают относительно большой термической и механической стабильностью по сравнению со смешанными пленками красителей и жирных кислот. При

определенных соотношениях красителя и полимера можно получать наибольший квантовый выход флуоресценции красителя, а, следовательно, эффективные светоизлучающие молекулярные системы.

## ЛИТЕРАТУРА

- Герасимова Т.Н., Шелковников В.В. Органические красители для оптических дисков постоянной памяти // Успехи химии. 1992. Т. 61, №1. С. 102-122.
- Dhanabalan A., Dos Santos D.S., Mendonca C.R., Misoguti L., Balogh D.T., Giacometti J.A., Zilio S.C., Oliveira O.N. Optical Storage in Mixed Langmuir-Blodgett (LB) Films of Disperse Red-19 Isophorone Polyurethane and Cadmium Stearate // Langmuir. 1999. V. 15. P. 4560-4564.
- Boshard Ch., Otomo A., Stegeman G.I., Kupfer M., Florschheimer M., Gunter P. Surface-emitted green light generated in Langmuir-Blodgett film waveguides // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64, N 16. P. 2076-2078.
- Roberts Y.Y., Kolcroft S., Richardson J., Colbrook R. Non-linear physical properties of Langmuir-Blodgett films: their possible applications // J. Chim. Phys. Et Phys. Chim. Biol. 1988. V. 85, N 11-12. P. 1093-1097.
- Ng S. C., Zhou X. C., Chen Z. K., Miao P., Chan H. S. O., Li S. F. Y., Fu P. Quartz Crystal Microbalance Sensor Deposited with Langmuir-Blodgett Films of Functionalized Polythiophenes and Application to Heavy Metal Ions Analysis // Langmuir. 1998. V. 14, N 7. P. 1748-1752.
- Ибраев Н.Х., Сатыбалдина Д.Ж., Кутриянов Н.С., Алексеева В.И., Маринина Л.Е., Саввина Л.П. Спектрально-люминесцентные свойства и структура ленгмюровских пленок родаминовых красителей // Оптика и спектроскопия. 1999. Т. 86, № 3. С. 438-442.
- Ibrayev N.Kh., Satybalina D.Zh., Zhunusbekov A.M. Migration of the Electronic Excitation Energy in Langmuir-Blodgett Films of Xanthene Dyes // International Journal of Modern Physics B. 2001. V. 15, N 28-30. P. 3948-3951.
- Арсланов В.В. Полимерные монослои и пленки Ленгмюра-Блоджетт. Политиофены // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 10. С. 963-980.
- Rullens F., Divillers M., Laschewsky A. New Regular, Amphiphilic Poly(ampholyte)s: Synthesis and Characterization // Macromolecular Chemistry and Physics. 2004. V. 205. P. 1155-1166.
- Kudaibergenov S., Ibraeva Zh., Bimendina L., Hahn M., Jaeger W., Laschewsky A., Yeroshina S., Ibraev N. Solutions, Complexes, Langmuir-Blodgett Films, and Gels of Synthetic Polyampholytes // Abstr. of European Polymer Congress. Moscow. 2005. P. 186-187.
- Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. 511 с.
- Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 161 с.
- Kasha M. Energy transfer mechanisms and the molecular exciton model for molecular aggregates // Radiation Research. 1963. V. 20. P. 55-71.
- Kasha M. Spectroscopic excited state, New York-London, 1976. P. 337-363.
- Южаков В.И. Агрегация молекул красителей и ее влияние на спектрально-люминесцентные свойства растворов // Успехи химии. 1992. Т. 61, № 6. С. 1114-1141.

### Резюме

Екі амфифильді родамин бояғыштары мен полиамфолиттің араласқан Ленгмюр–Блоджет (ЛБ) қабыршақтары алынған. Бояғыш молекулаларының моно-қабаттардағы және ЛБ-қабыршақтарындағы мүмкін ориентациялары туралы болжай жасалған. Бояғыш пен полимердің әр түрлі қатынастарынды алынған ЛБ-қабыршақтарының жұту және флуоресценция спектрлері зерттелген. Молекулалардың тығыз жиынының салдарынан ЛБ-қабыршақтарының флуоресценциясының кванттық шығымын кемітетін бояғыш молекулаларының тиімді агрегациясы болатыны анықталған. Полимер негізінде алынған ЛБ-қабыршақтарының термиялық тұрақтылығы зерттелген.

### Summary

Mixed Langmuir-Blodgett (LB) films of two amphiphilic rhodamine dyes and polyampholyte were obtained. The assumptions about possible orientation of dye molecules in monolayer and LB films were made. Absorption and fluorescence spectra of the LB films with different ratio of dye and polymer were investigated. It was established that as a result of dense packing of the molecules in LB films effective dye molecules aggregation took place. It was found that aggregation resulted in decreasing fluorescence quantum yield of the films. The thermal stability of the LB films based on polyampholyte was investigated.

Карагандинский государственный  
университет им. Е. А. Букетова,  
г. Караганда

Поступила 15.12.05г.