

УДК 541.64:535.37

**МИКРОНЕОДНОРОДНОСТИ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ
И КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ
ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ**

Румянцев Б. М., Семенова Л. В., Дубинин Н. В.

Исследована концентрационная деполяризация флуоресценции двух красителей в слоях поли-N-винилкарбазола и поли-N-эпоксипропилкарбазола различной ММ. В слоях ВМС в отличие от низкомолекулярных соединений и этанол-глицериновых смесей пространственное распределение молекул красителя обладает значительной микронеоднородностью, определяемой неравновесными микронеоднородностями полимерной матрицы.

Для получения электрофотографических слоев, обладающих высокой фоточувствительностью в видимой области спектра, используют слои поли-N-винилкарбазола (ПВК) и поли-N-эпоксипропилкарбазола (ПЭПК) с добавками различных красителей [1–3].

Первичным фотофизическим актом процесса сенсибилизации полимерных слоев является образование синглетно возбужденной молекулы красителя



Эффективность сенсибилизации на этой стадии определяется конкуренцией процессов, ведущих к ионизации, излучательной и безызлучательной деградации состояния ${}^1M_1^*$. Процессы деградации включают безызлучательный перенос на уровни, энергия которых лежит ниже уровня состояния ${}^1M_1^*$ (ловушки энергии T_0)



Ловушками энергии могут быть неактивные ассоциаты, молекулы примесей, дефекты. Так как концентрация ловушек невелика, эффективность процесса (2) зависит от возможности и особенностей процесса безызлучательного переноса между молекулами красителя (миграция энергии) [4]



Имеется большое число работ, посвященных исследованию процесса (3) для различных красителей в вязких растворителях и полимерных матрицах путем изучения концентрационной деполяризации флуоресценции.

В настоящей работе исследуются особенности этого процесса в слоях ПВК и ПЭПК с различной ММ с добавками красителей (родамина 6Ж и 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола (НБИ), обладающих высоким квантовым выходом флуоресценции и достаточным перекрыванием спектров поглощения и испускания. Исследование деполяризации флуоресценции для этих слоев показало, что в слоях ВМС (в отличие от низкомолекулярных соединений и этанол-глицериновых смесей) пространственное распределение молекул красителя обладает значительной неоднородностью, что приводит к усилению процессов безызлучательного переноса между

молекулами красителя уже при самых низких концентрациях ($c=10^{-5}$ моль/л).

В ВМС ($M=1,7 \cdot 10^5$) оценены концентрация и объем микронаоднородностей, в которые могут внедряться молекулы красителя.

В работе использовали следующие материалы: низкомолекулярный ПВК (НПВК) с $M=(2,5-3,0) \cdot 10^4$, очищенный однократным переосаждением из раствора в хлороформе; высокомолекулярный поли-*N*-винилкарбазол (ВПВК) марки BASF-LUVICAN с $M=1,7 \cdot 10^5$; низкомолекулярный поли-*N*-эпоксипропилкарбазол (НПЭПК) с $M=740$; краситель родамин 6Ж очищали перекристаллизацией из уксусной кислоты; НБИ – это краситель-люминор желто-зеленый 490 РТ. Все материалы промышленного производства.

Образцы с концентрацией красителя $c>10^{-3}$ моль/л представляли собой пленки толщиной 2–10 мкм на кварцевых подложках, приготовленные поливом из совместного раствора красителя и полимера в бинарном растворителе (толуол : хлороформ = 10 : 1) с последующей сушкой в вакуумном сушильном шкафу. Образцы с низкой концентрацией красителя $c<10^{-3}$ моль/л имели толщину до нескольких миллиметров, готовили их таким же образом. Для исследования поляризованной флуоресценции красителей в этанол-глицериновой смеси использовали оптическую кювету с расстоянием между стенками 100 мкм.

Для проверки совместимости красителей с используемыми полимерами исследовали светорассеяние образцов.

Флуоресценцию образцов возбуждали поляризованным светом в области поглощения красителя (436 нм для НБИ и 547 нм для родамина 6Ж) и регистрировали фотоумножителем ФЭУ-79 со стеклянными светофильтрами и анализатором. Для повышения чувствительности и точности измерения степени анизотропии использовали систему компенсации основного сигнала, которая включала второй фотоумножитель ФЭУ-79, источником сигнала для которого служила регулируемая часть возбуждающего светового потока [3].

Измеряли значения степени анизотропии флуоресценции $r=(L_1-L_2)/(L_1+2L_2)$, где L_1 и L_2 – максимальное и минимальное значения интенсивности флуоресценции при изменении угла между осями поляризатора и анализатора.

Спектры флуоресценции снимали с помощью монохроматора МДР-3 и лампы ДКСШ-200 со стеклянными светофильтрами.

Спектры поглощения снимали на спектрофотометре НИТАСН-ЕРС-3Т. Оптическая плотность образцов в максимуме поглощения не превышала 1–2, так что на длине волн флуоресценции они были оптически тонкими. Это позволило не учитывать влияние реабсорбции.

Обнаружено существенное различие в ходе зависимости концентрационной деполяризации флуоресценции для родамина 6Ж в слоях ВПВК (рис. 1, кривая 2), НПВК и НПЭПК (рис. 2, кривые 1, 2). В то время как для слоев низкомолекулярных полимеров критическая концентрация переноса составляет $c_k=10^{-3}$ моль/л, что хорошо совпадает с соответствующей величиной для этанол-глицериновой смеси (рис. 1, кривая 1), для слоев на основе ВПВК величина c_k' составляет $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Аналогичный результат получился для слоев, содержащих НБИ: $c_k=1,6 \cdot 10^{-3}$ и $c_k'=2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л соответственно (рис. 1, кривые 4 и 3).

Очевидно, изменения условий вращательной деполяризации при переходе от этанол-глицериновых смесей и слоев НПВК (НПЭПК) к слоям ВПВК не могут объяснить столь значительного изменения величины c_k , так как вязкость полимерных слоев в обоих случаях одинакова.

Причиной уменьшения величины c_k может быть рассеяние возбуждающего света внутри полимерного слоя. Флуоресценция молекул красителя, возбуждаемая рассеянным светом, имеет произвольную поляризацию и, следовательно, уменьшает величину анизотропии r . Оптический путь в слое рассеянного пучка может быть значительным (особенно при низких концентрациях красителя) из-за многократного полного внутреннего отражения на границе с подложкой (волноводный эффект, возникающий, если показатель преломления полимера выше, чем у материала подложки) [5], в то время как соответствующий путь преломленного пучка много меньше. Причиной рассеяния может быть и кристаллизация как полимера, так и красителя (в случае их плохой совместимости). Были проведены измерения отношения интенсивностей падающего I_0 и рассеянного I' (на большие углы $\alpha>\alpha_0$, где α_0 – угол полного внутреннего отражения на границе полимер – подложка) пучков $S=I'/I_0$. Для слоев низкомолекулярных полимеров с толщиной 2–10 мкм величина S оказалась пренебрежимо малой: $S<0,01$, что свидетельствует об отсутствии

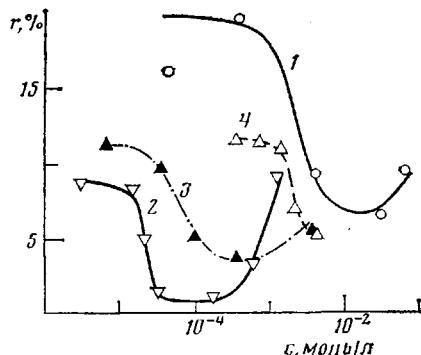


Рис. 1

Рис. 1. Концентрационные зависимости степени анизотропии флуоресценции родамина 6Ж в этанол-глицериновой смеси (1), в слое ВПВК (2), НБИ в слое ВПВК (3) и этанол-глицериновой смеси (4)

Рис. 2. Концентрационные зависимости степени анизотропии флуоресценции родамина 6Ж в слоях НПЭПК (1) и НПВК (2)

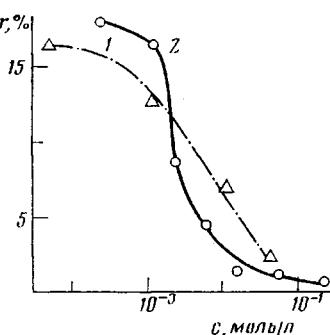


Рис. 2

кристаллизации и совместимости красителей с полимером. Для слоев ВПВК с толщиной <10 мкм без добавки красителя величина S оказалась равной 0,2–0,3 из-за частичной кристаллизации полимера. Добавление красителя не изменяло этой величины, что свидетельствует о совместимости и в этом случае.

Влиянием многократного рассеяния, очевидно, можно пренебречь, если оптическая плотность слоев достаточно велика, так что доля поглощенной световой энергии $I''/I_0 \gg S$. Поэтому при низких концентрациях красителя ($c < 10^{-4}$ моль/л), когда влияние многократного рассеяния должно быть наиболее заметно, использовали слои ВПВК с толщиной несколько миллиметров при тех же остальных размерах. Действительно, если взять минимальную использованную концентрацию красителя $c_{\min} = 3 \cdot 10^{-6}$ моль/л и коэффициент экстинкции $\varepsilon = 10^5$ л/моль·см, то при $S=0,2-0,3$ из условия

$$I''/I_0 = \varepsilon c_{\min} d_{\min} > S = 0,2-0,3 \quad (4)$$

получается $d_{\min} > 0,6$ см. Для $c = 10^{-4}-10^{-2}$ моль/л условие (4) соблюдается при толщинах $d_{\min} = 10-100$ мкм.

Остается предположить, что изменение величины c_k связано со значительным изменением условий безызлучательного переноса в слоях и вязких растворах ВПВК с красителями. Как известно [6], константа скорости безызлучательного переноса k_n определяется следующим уравнением:

$$k_n = \frac{1}{\tau} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6, \quad (5)$$

где τ – время жизни возбужденной молекулы красителя; R – расстояние между возбужденной и невозбужденной молекулами; R_0 – критическое расстояние переноса, определяемое интегралом перекрывания спектров поглощения и испускания красителя и квантовым выходом флуоресценции Φ .

Поскольку критическая концентрация c_k определяется константой скорости переноса ($c_k \sim k_n^{0,5}$), для объяснения наблюдаемого в работе изменения c_k требуется, чтобы величина k_n для слоев ВПВК превосходила соответствующее значение для этанол-глицериновой смеси в $\gamma^2 = c_k^2/c_k'^2 = (40-45)^2$. Величины интегралов перекрывания, определенные по спектрам поглощения и испускания, равны $A_1 = 1,4 \cdot 10^{-10}$ (этанол-глицериновая смесь) и $A_2 = 3,3 \cdot 10^{-10}$ см⁶/моль (слои ВПВК), а отношение квантовых выходов флуоресценции (при концентрациях красителя $c < 10^{-5}$ моль/л) $\Phi_2/\Phi_1 < 1$. Отсюда ясно, что существенного увеличения константы скорости k_n можно добиться только за счет уменьшения расстояния между

возбужденной и невозбужденной молекулами R , определяемого концентрацией красителя.

Считая пространственное распределение молекул красителя однородным, можно получить, что концентрации $c_k' = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л соответствует среднее расстояние между молекулами $R = 250 \text{ \AA}$, что гораздо больше критического расстояния переноса для родамина бЖ в этанол-глицериновой смеси ($R_0 = 50-70 \text{ \AA}$ из работы [7]) и в слоях НПВК (рис. 2, кривая 1) и НПЭПК (рис. 2, кривая 2), где оно составляет также $\sim 70 \text{ \AA}$. Отсюда следует, что пространственное распределение молекул красителя в слоях и вязких растворах ВПВК должно быть в значительной степени неоднородным. Можно предположить, что в полимере (с $M > 10^5$) имеются особые места (микронеоднородности), где молекулы красителя собираются в первую очередь [6]. Это приведет к тому, что микроскопическая концентрация красителя $c_{\text{микро}}$ будет больше макроскопической $c_{\text{макро}}$, вычисленной в предположении однородного распределения. Отношение этих концентраций, очевидно, составит

$$c_{\text{микро}}/c_{\text{макро}} = \gamma = c_k/c_k' \quad (6)$$

Величина γ равна также отношению общего объема образца V к объему той его части, где собираются молекулы красителя V_1

$$\gamma = V/V_1 \quad (7)$$

Величина γ в пределах точности не зависит от сорта красителя: для родамина бЖ и для НБИ она равна 40–45 (рис. 1). Таким образом, объем той части полимерной матрицы, где собираются молекулы добавки («полезный» объем), равный $1/\gamma$, для ВПВК составляет $\sim 1/40$ общего объема.

Определенные выводы можно сделать и относительно концентрации n_m и объема W_m микронеоднородностей. Можно показать, что критическая концентрация переноса определяется не только величиной γ (6), но и величиной W_m . Обозначим W_{m0} объем микронеоднородности, линейный размер которой соответствует критическому расстоянию переноса R_0

$$W_{m0} = W_m(R_0) \quad (8)$$

При этом, по определению, макроскопическая критическая концентрация, соответствующая величине c_k и выраженная в см^{-3} , составит

$$n_k = 1/W_{m0} \quad (9)$$

Нетрудно показать, что для $W_{m0}/\gamma < W_m < W_{m0}$ деполяризация начнется при концентрации, когда в некоторых микронеоднородностях будут находиться хотя бы две молекулы красителя с различно ориентированными моментами переходов, т. е. макроскопическая критическая концентрация n_k' равна их концентрации n_m

$$n_k' = n_m \quad (10)$$

Для $W_m < W_{m0}/\gamma$ (концентрация микронеоднородностей, определенная из уравнения $n_m W_m = 1/\gamma$, гораздо больше $n_k = 1/W_{m0}$) критическая концентрация, очевидно, постоянна и равна ее макроскопическому значению $n_k' = n_k = 1/W_{m0}$.

Только при $W_m \gg W_{m0}$, очевидно, и справедлива формула (6) и $n_k' = n_k/\gamma$. Таким образом, зависимость величины n_k' от W_m схематически показана на рис. 3. Видно, что концентрация микронеоднородностей $n_m \leq n_k'$ во всех случаях, когда $n_k' < n_k$. Отсюда получаем: концентрация микронеоднородностей $n_m < 1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ($2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л), объем $W_m > 1,7 \cdot 10^6 (\text{\AA})^3$.

При достаточно высоком содержании красителя в слое ВПВК ($c > 10^{-3}$ моль/л) в микронеоднородностях формируются упорядоченные ассоциаты из его молекул. Как показано в [3, 8], поглощение и флуоресценция таких ассоциатов носит коллективный характер, что приводит к росту величины r (рис. 1, кривые 2, 3, рис. 4, кривая 4).

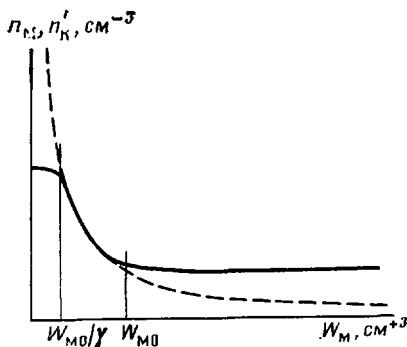


Рис. 3

Рис. 3. Схематические зависимости макроскопической критической концентрации переноса $n_{k'}$ (сплошная кривая) и концентрации микронеоднородностей (штриховая) n_m от объема W_m при $n_m W_m = 1/\gamma$

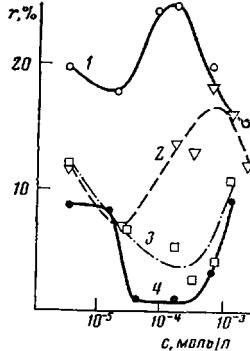


Рис. 4

Рис. 4. Концентрационные зависимости степени анизотропии флуоресценции для слоев ВПВК с родамином 6Ж при различных временах выдержки образцов после приготовления. $t=24$ ч (1), 10 (2) и 30 сут (3), >1 мес (4)

Следует отметить, что вид кривых концентрационной деполяризации флуоресценции для слоев ВПВК зависит от времени t , прошедшего после приготовления образцов (рис. 4). Для свежеприготовленных образцов ($t < 24$ ч, рис. 4, кривая 2) рост величины r , связанный с образованием упорядоченных ассоциатов, происходит при более низких концентрациях, чем для более выдержаных (рис. 4, кривые 3, 4), а величина критической концентрации переноса выше. Эти результаты можно объяснить, если предположить, что выдержка образцов и их частичная кристаллизация приводит к изменению объема W_m и концентрации n_m микронеоднородностей. Для свежеприготовленных образцов в слое имеется много мелких микронеоднородностей ($W_m < W_{m0}/\gamma$, а $n_m > n_{m0}$) (рис. 3), а для выдержаных происходит объединение мелких в небольшое количество ($n_m < n_{m0}/\gamma$) микронеоднородностей большого размера ($W_m > W_{m0}$). При этом в очень мелких микронеоднородностях молекулы красителя могут, по-видимому, сразу образовать упорядоченный ассоциат с резонансным взаимодействием, приводящим к коллективному поглощению и флуоресценции [3, 8], что отражается не в снижении величины r , а в ее росте (рис. 4, кривая 1).

Для более крупных микронеоднородностей ассоциация происходит при гораздо более высоких концентрациях, причем до тех пор, пока молекулы красителя не связаны в ассоциат, происходит безызлучательный перенос между ними. Таким образом, формы кривых концентрационной деполяризации флуоресценции определяются размером и концентрацией микронеоднородностей в полимере, от которых зависит безызлучательный перенос энергии и формирование ассоциатов красителя. Результаты, показанные на рис. 1 (кривые 2, 3), получены для образцов, выдержанных в течение времени, достаточного для окончательной стабилизации формы зависимости концентрационной деполяризации флуоресценции ($t > 720$ ч).

Литература

1. Hayashi I., Kuroda M., Inami A. Bull. Chem. Soc. Japan, 1966, v. 39, № 8, p. 1660.
2. Гайдялис В., Вапшинскайте И. О., Ундзенас А., Гикарайте Я., Людкевичюс А. В кн.: Бессеребряные и необычные фотографические процессы. Кишинев: Изд-во Кишинев. ун-та, 1975, секция II, с. 152.
3. Румянцев Б. М., Балабанов Е. И., Семенова Л. В., Юдина Г. И., Мельничук Л. А. В кн.: Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1984, т. 22, с. 161.
4. Левшин Л. В., Бехли Е. Ю., Славнова Т. Д., Южаков В. И. Оптика и спектроскопия, 1974, т. 36, № 3, с. 503.
5. Когельник Г. В. кн.: Интегральная оптика/Пер. с англ. под ред. Тамира Т. М.: Мир, 1978, с. 344.

6. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений/Под ред. Фокса Д., Лейбса М., Вайсбергера А. М.: Мир, 1968. 475 с.
7. Ермолаев В. Л., Бодуров Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердовская Т. А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1977, с. 311.
8. Румянцев Б. М., Дубинин Н. В., Балабанов Е. И., Семенова Л. В., Букин Ю. И. Тез. XXVI Всесоюз. совещ. по люминесценции. Самарканд: Изд-во Самарканд. ин-та, 1979, с. 76.

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов
и красителей

Поступила в редакцию
16.X.1984

**MICROHETEROGENEITIES OF THE POLYMER MATRIX
AND CONCENTRATIONAL DEPOLARIZATION OF FLUORESCENCE
OF DYES**

Rumyantsev B. M., Semenova L. V., Dubinin N. V.

S u m m a r y

Concentrational depolarization of fluorescence of two dyes in the layers of poly-N-vinylcarbazol and poly-N-epoxypropylcarbazol of various MM has been studied. Unlike the low-molecular compounds and ethanol-glycerol mixtures the distribution of the dye molecules in polymer layers has essential microheterogeneity related with nonequilibrium microheterogeneities of the polymer matrix.