

УДК 541.64:539.2

ИММОБИЛИЗАЦИЯ И J-АГРЕГАЦИЯ ЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ В ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОЙ МАТРИЦЕ¹

© 2003 г. Е. В. Кортунова, Е. Е. Махаева, В. А. Смирнов, А. Р. Хохлов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 18.04.2002 г.
Принята в печать 02.10.2002 г.

Исследован процесс иммобилизации и агрегации цианинового красителя – пиридиниевой соли 3,3'-ди(γ-сульфопропил)-4,5,4',5'-дibenzo-9-этилтиакарбоцианин бетаина – в матрице поликатионного геля на основе диаллилдиметиламмоний хлорида в водных и водно-органических средах. Показано, что краситель во всех системах эффективно абсорбируется гелем. При этом молекулы красителя, иммобилизованные в полиэлектролитном геле, находятся как в форме одиночных молекул, так и образуют J-агрегаты. Увеличение доли заряженных звеньев полимерной цепи стимулирует образование J-агрегатов молекул красителя. Установлена концентрационная зависимость агрегационного числа J-агрегатов. Показано, что уменьшение диэлектрической проницаемости растворителя приводит к появлению пика поглощения димеров. Проанализировано молекулярное состояние красителя в водных растворах в присутствии линейного катионного полимера. Показано, что добавление линейного полимера в водные растворы красителя приводит к увеличению доли J-агрегатов. Однако здесь также присутствуют димеры, что не наблюдается при иммобилизации красителя в гидрогеле.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время благодаря широкому использованию красителей в науке и технике уделяют большое внимание образованию различных ассоциатов молекул красителей, в частности J-агрегатов [1–3]. Они характеризуются высокой фото- и термостабильностью, испусканием света в определенной спектральной области, нелинейными оптическими свойствами.

Существует множество теорий образования молекулярных агрегатов [4–7], однако на данный момент общепринято, что J-агрегаты представляют собой высокоупорядоченные молекулярные цепочки плоских молекул красителя, у которых молекулярные оси параллельны друг другу, но наклонены на относительно небольшой угол по направлению к молекулярной упаковке [8, 9]. Та-

ким образом, J-агрегат можно представить как ансамбль когерентно связанных молекул, которые взаимодействуют с излучением когерентно; это приводит к согласованному колебанию электронной плотности отдельных молекул. Линейные размеры молекулярных цепочек составляют 40–60 нм [10]. Число молекул в агрегате варьируется от единиц до десятков, сотен и даже десятков тысяч молекул [11].

Образование J-агрегатов ряда красителей наблюдается не только в растворах [8, 12–14], но и в полимерных пленках [12, 15–17], в кристаллах [12, 18], в пленках Ленгмюра–Блодже [11–12, 18]. Однако, несмотря на большое количество опубликованных работ по J-агрегации, неясными остаются даже общие вопросы этого явления, такие как структура и число молекул в агрегате.

Дальнейшие исследования в области физики и химии полимеров указывают на новый и весьма перспективный вид полимерной матрицы – полимерный гель. Изучение свойств полимерных гелей представляет большой интерес в настоящее

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33108а) и программы NWO (грант 047.009019).

E-mail: makh@polly.phys.msu.ru (Махаева Елена Евгеньевна).

Таблица 1. Значения α и l для синтезированных гелей

Гель на основе	Концентрация мономера при синтезе, мас.%	Растворитель	α	l , мм
I	65	Вода	0.0305	2.32
		Ацетонитрил : вода = 5 : 1	0.0416	2.05
I	65	Вода	0.035	0.56
		Этанол : вода = 16 : 1		0.48
I + II	20	Вода	0.015	0.55
I + II	10	Вода	0.019	0.24

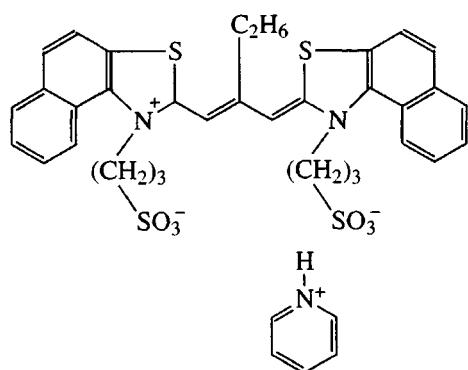
время в связи с их широким применением в современных технологиях. Исследование агрегации молекул красителя в полимерных матрицах важно и интересно вследствие того, что такие системы можно использовать в сфере новейших технологий – как сцинтилляторы [19], преобразователи излучения [20], носители для записи голограмм [21], лазерные среды [22], материалы для записи информации [23].

Настоящая работа посвящена изучению иммобилизации и *J*-агрегации цианинового красителя в полиэлектролитных полимерных матрицах на основе диаллилдиметиламмоний хлорида (**I**). Цель работы – исследование влияния концентрации красителя, доли заряженных звеньев полимерных цепей сетки, полярности растворителя на абсорбцию и молекулярное состояние красителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования и их получение

В качестве красителя использовали пиридининовую соль 3,3'-ди(γ -сульфопропил) – 4,5,4',5'-дибензо-9-этилтиакарбоцианин бетаина²



Коэффициент экстинкции в этаноле $\epsilon = 70600$.

² Синтезирован в Научном центре "Химфотопроект".

Полимерные гели получали свободнорадикальной полимеризацией соединения **I** в водной среде в присутствии сшивающего агента N,N'-метиленбисакриламида (1 звено сшивающего агента на 100 звеньев **I**). В качестве инициатора использовали редокс-систему – персульфат аммония и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин. Исходное содержание соединения **I** 65 об.%. Раствор мономера, инициатора и сшивателя перемешивали и заливали между стеклами. Полимеризация происходила при температуре 20°C в течение 1 суток, после чего полимерные гели промывали водой для удаления низкомолекулярных компонентов системы.

Гели на основе соединения **I** и акриламида (**II**) получали аналогичным образом. Содержание **I** в сополимере с **II** 20 и 5 мол.%. В первом случае концентрация смеси мономеров в воде была 20, а во втором – 10 мас.%.

Для определения доли полимера в синтезированных гелях использовали коэффициент набухания α , равный отношению массы высущенного геля к массе геля, набухшего в растворителе.

Толщину пленок l измеряли с помощью микрометра с точностью 0.01 мм. Значения α и l синтезированных гелей в различных растворителях приведены в табл. 1.

Линейный полидиаллилдиметиламмоний хлорид с $M_w = 2.5 \times 10^5$ ("Polyscience") использовали без дополнительной обработки.

Деионизированную воду получали очисткой дистиллированной воды на установке Milli-Q RG фирмы "Millipore". Ректифицированный этанол перегоняли, отбирая фракции с $T_{\text{кип}} = 78^\circ\text{C}$. Ацетонитрил ("Lancaster") использовали без дополнительной очистки.

Методика приготовления образцов

Синтезированные гели разрезали на небольшие образцы необходимой площади (порядка 50–80 мм²) и помещали в исследуемые растворы красителя определенной концентрации, где их выдерживали до достижения равновесия.

В случае линейного полимера смешивали растворы красителя и полимера определенной концентрации. Измерения проводили через 1 сутки.

Методика измерений

Иммобилизацию и агрегацию красителя в полимерной матрице изучали по спектрам поглощения красителя, абсорбированного полимерным гелем. Основным законом, описывающим поглощение, т.е. уменьшение интенсивности света, проходящего через слой вещества, является закон Бугера–Ламбетра–Бера [24]

$$D = \lg\left(\frac{I_0}{I_{\text{пр}}}\right) = \varepsilon cl,$$

где c – концентрация, D – оптическая плотность слоя, ε – коэффициент экстинкции, l – толщина слоя.

Измерения проводили на спектрофотометре “Hewlett Packard 8452A” в области длины волн 300–800 нм в кварцевой кювете толщиной 1 мм. В качестве системы сравнения использовали неокрашенные полимерные пленки, набухшие в соответствующем растворителе, и соответствующие растворы веществ, не содержащие краситель.

При анализе спектров поглощения в случае наложения нескольких пиков друг на друга для выделения этих отдельных пиков осуществляли разложение исходных кривых на гауссовые кривые [25, 26] таким образом, чтобы суммарная кривая максимально соответствовала экспериментальным данным.

Для характеристики молекулярного состояния красителя, иммобилизованного в полимерном геле, использовали следующие параметры: c – исходная концентрация красителя в растворе; $V_{\text{крас}}/V_{\text{гель}}$ – отношение числа молей красителя к мономерным звеньям; I_D/I_m – отношение площадей димерного пика и пика одиночных молекул красителя; I_J/I_m – отношение площадей пиков J -

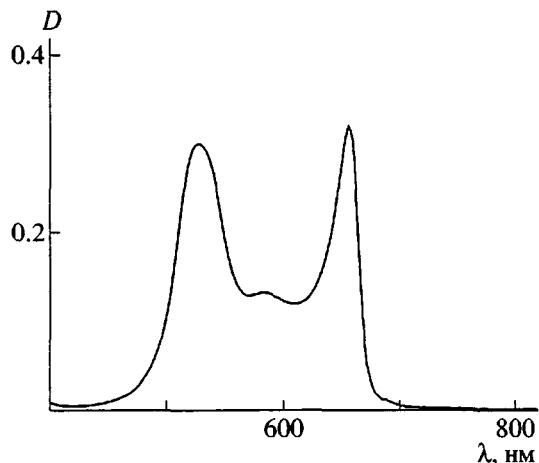


Рис. 1. Спектр поглощения водного раствора красителя. Концентрация красителя 0.0445 мг/мл. Толщина кюветы 1 мм.

агрегатов и одиночных молекул красителя; λ_m – длина волны максимума пика одиночных молекул красителя; V_J – длина волны максимума пика J -агрегатов; n – агрегационное число. Расчет площадей пиков поглощения производили по полученным численным характеристикам гауссовых кривых.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведен спектр поглощения водного раствора исследуемого красителя, где можно выделить три максимума поглощения на длине волн 525, 584 и 653 нм. Для используемого в работе цианинового красителя пик 584 нм соответствует поглощению одиночных молекул красителя [27, 28]. Кроме того, известно [5], что максимум, сдвинутый в синюю область относительно пика поглощения одиночных молекул красителя, отвечает димерам, а пик, сдвинутый в красную область, соответствует поглощению J -агрегатов молекул красителя. Таким образом, максимумы 525 и 653 нм можно интерпретировать как пики поглощения димеров и J -агрегатов.

При помещении образцов положительно заряженного геля на основе I в водные или водно-органические растворы красителя (этанол : вода = 16 : 1 и ацетонитрил : вода = 5 : 1) наблюдается эффективная абсорбция красителя гелем; сразу же после погружения в раствор красителя гель начинает приобретать голубую окраску, причем это ярко выраженный фронтальный процесс: сначала окрашиваются углы и ребра образца, да-

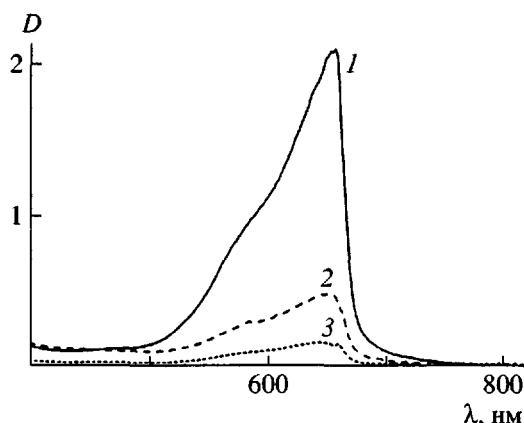


Рис. 2. Спектры поглощения красителя, иммобилизованного в гидрогеле на основе I. Исходная концентрация красителя 0.0445 (1), 0.0223 (2) и 0.0111 мг/мл (3). Толщина слоя геля 0.56 мм.

ле боковые поверхности. В течение нескольких часов при использованных условиях внешний раствор практически полностью обесцвечивается, а гель становится ярко-синим. Механизм взаимодействия можно представить следующим образом: при погружении поликатионного геля в раствор анионного красителя происходит диффузия молекул красителя в гель и адсорбция на противоположно заряженных полимерных звеньях. Так, в ходе реакции ионного обмена ионы красителя концентрируются внутри геля, гидрофобные взаимодействия приводят к кооперативности процесса и формированию агрегатов: каждая следующая молекула красителя, проникая в полимерный гель, взаимодействует со свободным заряженным звеном полимерной сетки, находящимся в непосредственной близости от уже адсорбировавшихся молекул красителя. Этот процесс энергетически выгоден, так как, во-первых, влечет за собой выигрыш в энтропии системы – отрицательный заряд адсорбированных ионов красителя нейтрализуется положительными зарядами сетки, изначально иммобилизованными и не дающими вклада в трансляционную энтропию; а, во-вторых, гидрофобным частям молекул красителя энергетически выгодно образовывать ассоциаты между собой и гидрофобными частями звеньев I.

На рис. 2 представлены спектры поглощения красителя, иммобилизованного в гидрогеле на основе I. Из сравнения спектров поглощения водного раствора красителя и красителя, иммобилизо-

ванного в геле, можно утверждать, что в спектрах поглощения красителя, иммобилизованного в геле, присутствуют максимумы поглощения J-агрегатов на длине волны 655 нм и одиночных молекул красителя на длине волны 587 нм, причем наиболее ярко выражен максимум на длине волны 655 нм, соответствующий поглощению J-агрегатов. Кроме того, следует обратить внимание на отсутствие димерного пика в спектрах поглощения красителя, адсорбированного гелем, который наблюдался в спектре водного раствора на длине волны 525 нм.

Заметим, что спектры абсорбции водного раствора красителя и красителя, иммобилизованного в геле (рис. 1 и 2), не нормированы на толщину образца. Это связано с тем фактом, что адсорбированный краситель неравномерно распределяется в объеме геля (глубина проникновения красителя в объем геля зависит от мольного соотношения красителя и заряженных групп полимерного геля): идет постепенное заполнение вакантных мест заряженных групп, ближайших к границе раздела гель–раствор. В связи с этим довольно трудно определить толщину поглощающего слоя, на которую следовало бы нормировать данные спектры.

Известно, что J-агрегаты способны к люминесценции [5, 8, 11] в отличие от других молекулярных состояний: отдельные молекулы красителя и димеры не проявляются в спектре люминесценции. Таким образом, одним из наиболее важных доказательств образования J-агрегатов является спектр люминесценции красителя.

На рис. 3 приведен спектр люминесценции красителя, иммобилизованного в гидрогеле на основе I. Исходная концентрация красителя в растворе была 0.445 мг/мл. Спектр абсорбции данного образца представлен на рис. 2 (кривая 1). Действительно, в спектре люминесценции красителя присутствует только одна полоса испускания с максимумом на длине волны 663 нм, что практически совпадает с максимумом спектра поглощения красителя в данном образце – 655 нм. Следовательно, связана она с испусканием поглощенного света J-агрегатами; ни димеры, ни одиночные молекулы красителя в спектре испускания себя не проявили. Таким образом, измерение люминесценции явилось подтверждением того, что при иммобилизации красителя в полиэлектролитном

гидрогеле образуются *J*-агрегаты с характерной полосой поглощения при $\lambda = 655$ нм.

Влияние концентрации красителя

Одним из наиболее важных параметров, определяющих молекулярное состояние красителя в системе, является его концентрация. На рис. 2 приведены спектры поглощения красителя, иммобилизованного в матрице гидрогеля на основе I, для различных концентраций красителя. Здесь следует отметить, что в исследуемом интервале концентраций красителя последний полностью абсорбируется гелем. Учитывая, что основной движущей силой абсорбции являются электростатические взаимодействия противоположно заряженных групп звеньев полимерной сетки и красителя, следует рассмотреть абсорбцию и агрегацию красителя в зависимости от мольного отношения иммобилизованного красителя и заряженных групп мономерных звеньев полимерной цепи – $v_{\text{крас}}/v_{\text{гель}}$ (табл. 2). Из приведенных данных видно, что для всех исследуемых систем $v_{\text{крас}}/v_{\text{гель}} \ll 1$, т.е. система далека от насыщения. Более высокие отношения $v_{\text{крас}}/v_{\text{гель}}$ не исследовали, поскольку использованная методика не позволяет этого сделать.

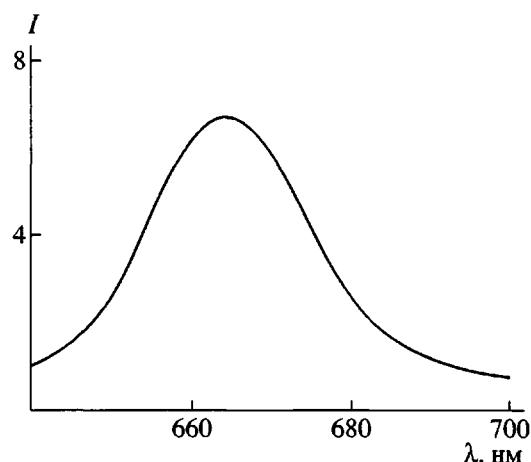


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции I от длины волны λ красителя, иммобилизованного в гидрогеле на основе I. Концентрация красителя 0.0445 мг/мл.

С повышением исходной концентрации красителя во внешнем растворе увеличивается оптическая плотность красителя, иммобилизованного в геле. Однако вид спектра поглощения не изменяется, и для всех исследуемых систем характерно отсутствие полосы поглощения при $\lambda = 525$ нм, соответствующей димерам, которая наблюдается в растворах. Отсутствие димерного пика, вероятно, связано с процессом абсорбции. Отрицатель-

Таблица 2. Спектральные характеристики красителя в растворе линейного полимера I и иммобилизованного в гелях I и (I + II) в различных растворителях

Фаза	Растворитель	$c, \text{ мг/мл}$	$v_{\text{крас}}/v_{\text{гель}} \times 10^5$	I_D/I_m	I_J/I_m	λ_D	λ_m	λ_J	n
						нм			
Гель I	Вода	0.0111	143	–	0.38	–	587	655	7
		0.0223	278	–	0.37	–	584	651	10
		0.0445	556	–	0.39	–	587	655	25
Гель I	Ацетонитрил : вода (5 : 1)	0.073	9	0.30	–	553	583	–	–
		0.146	31	0.18	–	555	587	–	–
		0.730	77	0.19	0.45	555	587	658	5
Гель I	Этанол : вода (16 : 1)	0.0223	278	0.67	–	553	586	–	–
		0.0445	556	0.20	0.30	553	590	658	4
Гель I (20%) + II	Вода	0.0111	175	–	0.10	–	598	658	5
		0.0223	357	–	0.08	–	587	657	5
		0.0445	714	–	0.04	–	587	658	7
Гель I (5%) + II	Вода	0.0223	238	–	0.03	–	597	656	–
		0.0445	476	–	0.02	–	595	657	–
Раствор линейного полимера	Вода	0.011	143	–	0.34	–	590	641	4
		–	1	–	0.19	–	588	646	8

но заряженные ионы красителя, находясь в растворе, способны образовывать как димеры, так и *J*-агрегаты, либо существовать в форме одиночных молекул. При иммобилизации противоположно заряженной полимерной сеткой ионов красителя скавывается эффект кооперативности – образование димера влечет за собой последовательное заполнение ионами красителя ближайших вакантных позиций, что приводит к дальнейшему агрегированию молекул красителя и образованию *J*-агрегатов.

В табл. 2 суммированы полученные спектральные характеристики систем гель I–краситель–вода. Используя данные спектров поглощения красителя, иммобилизованного в полимерном геле (рис. 2), можно оценить концентрационную зависимость отношения площадей пиков *J*-агрегатов и одиночных молекул красителя I_J/I_m (табл. 2). В данном случае это отношение практически не изменяется при варьировании концентрации красителя, т.е. доля *J*-агрегатов – постоянная величина. Напомним, что в случае растворов красителей [5] наблюдается увеличение доли *J*-агрегатов с ростом концентрации красителя.

Важным характеристическим параметром исследуемых систем является агрегационное число. В табл. 2 приведены значения агрегационного числа *J*-агрегатов для системы гель на основе I–краситель–вода. Расчет был произведен по отношению полуширин линий абсорбции мономеров и *J*-агрегатов [8]

$$n = \left(\frac{\omega_m}{\omega_J} \right)^2,$$

где ω_m – полуширина на полувысоте линии абсорбции мономеров; ω_J – полуширина на полувысоте линии абсорбции *J*-агрегатов. Из полученных данных следует, что агрегационное число является функцией концентрации – с повышением концентрации происходит увеличение агрегационного числа, т.е. чем больше концентрация молекул красителя, тем в большие агрегаты они собираются.

Таким образом, влияние противоположно заряженной полимерной сетки на молекулярное состояние красителя, иммобилизованного в гидрогеле, приводит к следующим изменениям по сравнению с водными растворами: в спектрах поглощения красителя, иммобилизованного в ге-

ле, отсутствует пик поглощения димеров; доля *J*-агрегатов остается постоянной с повышением концентрации красителя; рост концентрации красителя приводит к увеличению агрегационного числа *J*-агрегатов.

*Влияние плотности заряда полимерной цепи на абсорбцию и образование *J*-агрегатов*

Учитывая, что основными движущими силами процессов абсорбции и агрегации красителя в заряженной полимерной матрице являются сильные дальнодействующие кулоновские взаимодействия противоположно заряженных ионов полимерной цепи и красителя, в работе проанализировано влияние плотности заряда полимерной цепи на абсорбцию и образование *J*-агрегатов. С этой целью были изучены гели на основе сополимера I + II, содержащие различное количество заряженных звеньев I: 5, 20 и 100 мол.%.

Характеристические параметры систем гель–краситель–вода представлены в табл. 2. Из приведенных данных следует, что положение максимумов полос поглощения пиков *J*-агрегатов и одиночных молекул не зависит ни от концентрации красителя, ни от доли заряженных мономерных звеньев полимерной сетки геля. Уменьшение доли заряженных звеньев не оказывает заметного влияния на концентрационную зависимость агрегационного числа – с повышением концентрации красителя возрастает *n*. При этом для всех исследуемых систем характерно отсутствие димеров.

Следует отметить, что наблюдается уменьшение отношения I_J/I_m с ростом концентрации красителя, т.е. доля *J*-агрегатов по сравнению с долей одиночных молекул красителя выше при небольших концентрациях красителя. Возможно, при низких концентрациях красителя происходит образование большого числа небольших по размерам агрегатов, а с увеличением концентрации красителя происходит рост и объединение этих небольших агрегатов, о чем свидетельствует увеличение агрегационного числа *J*-агрегатов. Зависимость величины I_J/I_m от доли заряженных звеньев в геле (рис. 4) свидетельствуют о том, что с увеличением последней происходит рост доли *J*-агрегатов в образце по сравнению с содержанием одиночных молекул красителя. Иными словами, увеличение плотности зарядов полимерной

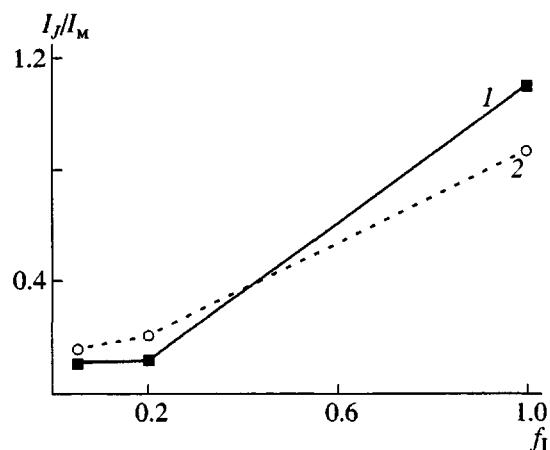


Рис. 4. Зависимость отношения I_J/I_m от содержания в сополимере I + II заряженных звеньев I. Концентрации красителя 0.0445 (1) и 0.0223 мг/мл (2).

сетки инициирует образование J-агрегатов молекул красителя в полимерном геле.

Влияние растворителя

Другим не менее важным параметром, воздействующим на взаимодействие полиэлектролитного геля с противоположно заряженным красителем, является растворитель. В настоящей работе рассмотрено взаимодействие ионов красителя с противоположно заряженным гелем на основе I (100%) в смесях ацетонитрил : вода = 5 : 1 и вода : этанол = 16 : 1. Для всех рассматриваемых систем добавление органического растворителя в исследуемом интервале концентраций не препятствует эффективной абсорбции красителя гелем, и весь добавленный краситель абсорбируется гелем.

На рис. 5 показаны спектры абсорбции красителя, иммобилизованного в геле, набухшего в водно-органической смеси ацетонитрил–вода для трех различных концентраций красителя. В спектре поглощения красителя, иммобилизованного в геле, набухшего в водно-органической смеси, основной пик поглощения соответствует поглощению одиночных молекул красителя (587 нм). Кроме того, в спектрах абсорбции красителя появилось плечо димеров с максимумом на длине волны 555 нм, которое отсутствовало в спектрах поглощения красителя, иммобилизованного в геле, набухшем в водной среде. Отличия в спектрах поглощения красителя, иммобилизованного в гидрогеле и в геле в водно-органических средах, мо-

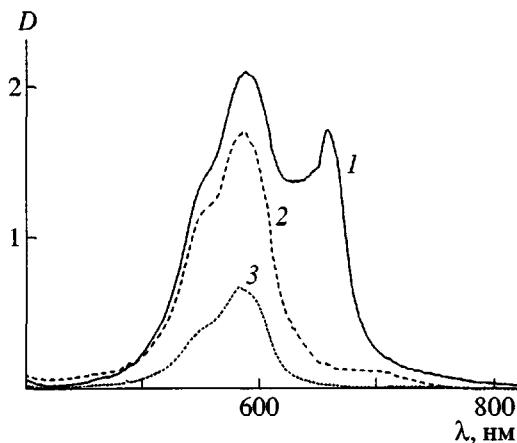


Рис. 5. Спектры поглощения красителя, иммобилизованного в геле на основе I. Растворитель – смесь ацетонитрил : вода = 5 : 1. Исходная концентрация красителя 0.730 (1), 0.146 (2) и 0.073 мг/мл (3). Толщина слоя геля 2.04 мм.

гут быть связаны с изменением диэлектрической проницаемости среды при добавлении органического растворителя. Диэлектрическая проницаемость смеси ацетонитрил : вода = 5 : 1 составляет $\epsilon = 43$, а для раствора этанол : вода = 16 : 1 $\epsilon = 26$, т.е. водно-органическая смесь менее полярна по сравнению с чистой водой (диэлектрическая проницаемость воды $\epsilon = 78.5$). Уменьшение диэлектрической проницаемости среды в водно-органической смеси приводит к ослаблению гидрофобных взаимодействий и кооперативности процесса агрегации, в результате чего образуются димеры, а доля J-агрегатов уменьшается.

С этим же эффектом связана концентрационная зависимость образования J-агрегатов в водно-органических смесях. При концентрации красителя 0.730 мг/мл в спектре абсорбции красителя, иммобилизованного в геле, набухшем в смеси ацетонитрил : вода = 5 : 1, наблюдается максимум поглощения J-агрегатов на длине волны 658 нм. При уменьшении исходной концентрации красителя пик J-агрегатов исчезает, и остаются только пики поглощения димеров и одиночных молекул. Длина волн максимумов пиков димеров и одиночных молекул красителя от концентрации не зависит и зафиксирована при 553–555 и 583–587 нм соответственно (табл. 2), что практически совпадает с аналогичными значениями в случае гидрогелей.

Для оценки концентрационной зависимости доли димеров по сравнению с долей одиночных

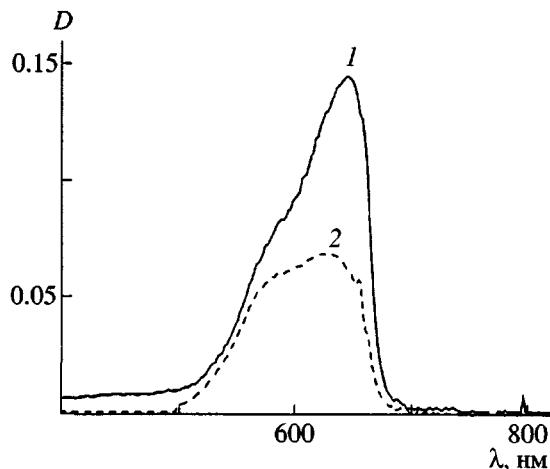


Рис. 6. Спектр поглощения красителя. 1 – гель на основе I, 2 – раствор линейного полимера I. Мольное отношение краситель : мономерное звено I равно 0.0014. Толщина слоя геля 0.56 мм (1), толщина кюветы 1 мм (2).

молекул красителя рассмотрено концентрационное изменение отношения I_D/I_m (табл. 2). В данном случае это отношение уменьшается при увеличении концентрации, т.е. доля димеров уменьшается по отношению к доле одиночных молекул красителя с повышением концентрации красителя.

Значение агрегационного числа J -агрегатов n для системы гель I–краситель в смеси ацетонитрил–вода составляет 5, что несколько ниже по сравнению с гидрогелем.

Аналогичные результаты были получены при исследовании геля I в смеси этанол : вода = 16 : 1 (табл. 2); как и в случае смеси ацетонитрил–вода, при малых концентрациях красителя в спектрах абсорбции красителя, иммобилизованного в геле, набухшем в смеси этанол–вода, присутствуют пик поглощения одиночных молекул красителя и пик поглощения димеров, причем основной вклад в поглощение вносят одиночные молекулы.

Образование J-агрегатов в водных растворах в присутствии полимера I

На рис. 6 представлены спектры поглощения красителя, иммобилизованного в гидрогеле I (кривая 1), и в водном растворе красителя в присутствии линейного полимера I (кривая 2) при одинаковых условиях: в обоих случаях мольное отношение красителя и мономерных звеньев полимерных цепей $v_{\text{крас}}/v_{\text{гель}}$ было одинаковым и концентрации полимера были равны. Из

спектров поглощения красителя видно, что в случае линейного полимера, как и в случае геля, присутствуют пики поглощения одиночных молекул (592 нм) и J -агрегатов красителя (642 нм). Однако в растворе линейного полимера доля J -агрегатов меньше: отношение I_J/I_m уменьшается при переходе от геля к линейному полимеру (табл. 2). Агрегационное число J -агрегатов в растворе меньше по сравнению с агрегатами, иммобилизованными в геле.

Сравнение спектров поглощения водных растворов красителя в присутствии и в отсутствие полимера показывает, что добавление линейного противоположно заряженного полимера приводит к увеличению доли молекул, образующих J -агрегаты.

Таким образом, полиэлектролитный гель на основе I в водных и водно-органических средах эффективно абсорбирует противоположно заряженный цианиновый краситель. Абсорбированный краситель образует J -агрегаты в объеме геля в водных и водно-органических растворителях, причем иммобилизованные ионы красителя в водной среде существуют либо как отдельные молекулы, либо как J -агрегаты. Агрегационное число J -агрегатов растет с увеличением концентрации красителя и плотности зарядов полимерной цепи. Уменьшение диэлектрической проницаемости среды приводит к уменьшению агрегационного числа и подавлению J -агрегации.

Полученные результаты позволяют предположить, что полиэлектролитные гели являются перспективными матрицами для иммобилизации красителя и формирования J -агрегатов молекул красителя, а также для использования таких систем в качестве различных оптических устройств.

Авторы выражают благодарность за полезные обсуждения Г.В. Захаровой и Н.Х. Петрову (Центр фотохимии РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jolley E.E. // Nature. 1936. V. 138. № 3502. P. 1009.
2. Scheibe G., Rivas A. // Angew. Chem. 1936. B. 49. № 28. S. 443.
3. Scheibe G. // Angew. Chem. 1939. B. 52. № 42. S. 631.
4. Kobayashi T. J-aggregates. Singapore; New Jersey; London; Hong Kong: World Scientific Publ. Co. Pte. Ltd., 1996.

5. Herz A.H. // *Photograph Sci. Eng.* 1974. V. 18. № 3. P. 323.
6. Gzikklely V., Forsterling H.D., Kuhn H. // *Chem. Phys. Lett.* 1970. V. 6. № 3. P. 207.
7. Forster Th. *Fluoreszenz Organischer Verbindungen*. Gottingen-Vandenhoeck and Ruprecht. Gottingen: Hubert and Co, 1951.
8. Tanaka T. // *J. Imaging Sci. Technol.* 1993. V. 37. № 6. P. 585.
9. Малюкин Ю.В., Семиноженко В.П., Товмаченко О.Г. // *Физика низких температур*. 1996. Т. 22. № 4. С. 442.
10. Struganova I. // *J. Phys. Chem. A*. 2000. V. 104. № 43. P. 9670.
11. Пирятинский Ю.П., Яцун О.В. // *Физика твердого тела*. 1996. Т. 38. № 1. С. 41.
12. Южаков В.И. // *Успехи химии*. 1992. Т. 61. № 6. С. 115.
13. Sugiyama S., Yao H., Matsuoka O., Kawabata R., Kitamura N., Yamamoto S. // *J. Phys. Chem. B*. 1999. № 103. P. 6909.
14. Yao H., Ikeda H., Kitamura N. // *J. Phys. Chem. B*. 1998. № 102. P. 7691.
15. Higgins D.A., Kemiro J., Vaden Bout D.A., Barbara P.F. // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 4049.
16. Liu M., Lang J., Nakahara H. // *Colloids and Surfaces. A*. 2000. № 175. P. 153.
17. Wang M.M., Silva G.L., Armitage B.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. № 41. P. 9977.
18. Tanaka T., Nakazawa N., Tanaka I. // *Chem. Phys.* 1985. V. 97. № 3. P. 457.
19. Барашков Н.Н., Гундер О.А. *Флуоресцирующие полимеры*. М.: Химия, 1987.
20. Грачев А.В., Ищенко А.А., Карева Е.И., Колотков В.В., Левшин Л.В., Оборотов А.Ф., Салецкий А.М., Южаков Б.М. // *Журн. прикл. спектроскопии*. 1990. Т. 52. № 4. С. 644.
21. Carre C., Longnot D. // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 89. № 1. P. 485.
22. Родченкова В.В., Цогоева С.А., Муравьева Т.М., Денисов Л.К., Ужинов Б.М. // *Оптика и спектроскопия*. 1986. Т. 60. № 1. С. 57.
23. Рамбиди Н.Г., Замалин В.М. // *Поверхность*. 1986. Т. 8. № 1. С. 5.
24. Левшин Л.В., Салецкий А.М. *Люминесценция и ее измерения*. М.: МГУ, 1989.
25. Shyn T.W., Sweeney C.J., Grafe A., Sharp W.E. // *Phys. Rev. A*. 1994. V. 50. № 6. P. 4794.
26. Cartwright D.C., Fiamengo N.A., Williams W., Trajmar S. // *J. Phys. B*. 1976. V. 9. № 14. P. L419.
27. Мальцев Е.И., Лыпенко Д.А., Шапиро Б.И., Брусенцева М.А., Лунина Е.В., Берендяев В.И., Комов Б.В., Ванников А.В. // *Высокомолек. соед. А*. 1999. Т. 41. № 9. С. 1480.
28. Мальцев Е.И., Лыпенко Д.А., Шапиро Б.И., Milburn G.H.W., Wright J., Брусенцева М.А., Берендяев В.И., Комов Б.В., Ванников А.В. // *Высокомолек. соед. А*. 2000. Т. 42. № 2. С. 299.

Immobilization and J-Aggregation of a Cyanine Dye in a Polyelectrolyte Polymer Matrix

E. V. Kortunova, E. E. Makhaeva, V. A. Smirnov, and A. R. Khokhlov

*Faculty of Physics, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

Abstract—The processes of immobilization and aggregation of a cyanine dye, the pyridinium salt of betaine 3,3'-di(γ -sulfopropyl)-4,5,4',5'-dibenzo-6-ethylthiacarbocyanine, in the matrix of a diallyldimethylammonium chloride-based polycationic gel were studied in aqueous and aqueous-organic media. It was shown that the dye is effectively absorbed by the gel in all systems. Dye molecules immobilized in the polyelectrolyte gel both occur as single molecules and produce J-aggregates. An increase in the number of charge units of the polymer chain stimulated the formation of J-aggregates of dye molecules. The aggregation number of J-aggregates was found to be concentration-dependent. It was shown that a decrease in the solvent permittivity led to the appearance of the dimer absorption band. The molecular state of the dye in aqueous solution in the presence of a linear cationic polymer was analyzed. It was shown that the addition of the linear polymer to aqueous dye solutions increased the proportion of J-aggregates. However, the dimers were also observed under these conditions, unlike the case of dye immobilization in the hydrogel.