

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Інститут фізики

На правах рукопису

ЯЦУН ОСТАП ВОЛОДИМИРОВИЧ

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОННИХ СТАНІВ І СПЕКТРІВ
J-АГРЕГАТІВ ТА КОНДЕНСОВАНОГО СЕРЕДОВИЩА
АМФІФІЛЬНИХ БАРВНИКІВ

01.04.07 - фізика твердого тіла

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ - 1995

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті

ЛНБ України ім. В. Стефаника



00761433 (0)

Науковий керівник:

кандидат фізико-математичних наук,

старший науковий співробітник
ПИРЯТИНСЬКИЙ ЮРІЙ ПЕТРОВИЧ

Офіційні опоненти:

член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук,
професор
НЕСТЕРЕНКО БОРИС ОЛЕКСІЙОВИЧ

кандидат фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
ТРОФІМОВ ОЛЕКСІЙ СЕРГІЙОВИЧ

Провідна організація: Національний університет
ім. Т. Шевченка

Захист відбудеться "19" "10" 1995 р. о 15⁰⁰ на
засіданні Спеціалізованої вченої ради по захисту дисертацій
Д 01.96.01. при Інституті фізики НАН України (252650, МСП,
Київ-22 пр. Науки 46).

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Інституту
фізики НАН України.

Автореферат розіслано "19" "09" 1995 р.

Вчений секретар Спеціалізованої вченої ради

Іщук В. А.

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Молекулярні асоціати відіграють важливу роль практично у будь-якому стані конденсованої речовини. Тому дослідження конденсованої речовини потребує знання спектральних характеристик агрегатів для того, щоб можна було виділити оптичний прояв різноманітних міжмолекулярних взаємодій. Такі надмолекулярні об'єкти як димери, ексимери, міцелярні структури вже добре вивчені, в той час як специфічні самоорганізовані низькорозмірні асоціати - J -агрегати зараз інтенсивно вивчаються. З точки зору фундаментальної науки J -агрегати цікаві як своєрідний міст від мікроскопічних властивостей окремої молекули до макроскопічних властивостей твердого тіла. Тут, на межі "молекула-кристал", і виникають такі структури - J -агрегати. Фізичні властивості асоціатів залежать від числа когерентно-взаємодіючих молекул J -агрегату (N). Залежність властивостей від розміру зумовлена кооперативною взаємодією складових молекул агрегату. В зв'язку з цим можна говорити про розмірне підсилення - появу макроскопічного дипольного момента, величина якого залежить від числа молекул N в J -агрегаті. Відомо, що плівка Ленгмюра-Блоджетт, з точки зору структури, є проміжним об'єктом по відношенню до розчину і кристалу. Отже, ЛБ плівку можна розглядати як природний об'єкт для формування і дослідження J -агрегатів. J -агрегація була відкрита і до сьогодні вивчається на органічних молекулах - цианінових барвниках. Причому J -агрегати досліджують переважно в розчинах. Тому важливо подолати таку односторонність, розширивши клас молекул, здатних до J -агрегації, і досліджуючи усі стани конденсованої речовини: розчин - ЛБ-плівка - кристал.

Мета роботи полягала у вивченні конденсованого стану амфіфільних молекул барвників в контексті дослідження екситонних властивостей низькорозмірних, надмолекулярних об'єктів - J -агрегатів молекул - похідних антрацену. У відповідності до мети роботи розв'язувались такі завдання: вивчення електронних спектрів і екситонних станів органічних молекул-барвників: антропіримідину (АП), антрахінону (АХ) і ванадил фталоціаніну ($VOPc$) в конденсованому стані; дослідження спектральних електро модуляційних, динамічних випромінювальних властивостей асоціатів названих молекул в розчинах, плівках Ленгмюра-Блоджетт; співставлення спектральних і

структурних особливостей J -агрегатів та молекул і кристалів органічних барвників-похідних антрацену; розгляд можливості керування процесом утворення асоціатів $VOCs$ в розчині.

Наукова новизна роботи

1. Вперше вивчено і порівняно всі стани конденсованої речовини (розчин, кристалічна і ЛБ плівка, кристал) молекули-барвника антропіримідину, яка має високу силу осцилятора електронного переходу і одночасно характеризується амфіфільними властивостями. Це дало можливість прослідкувати зв'язок J -агрегатів в рідким і кристалічним станами конденсованої речовини.
2. Виявлена J -агрегація молекул антропіримідинового і антрахінонового барвників. Тим самим відкрито новий клас молекул-похідні антрацену, що здатні до J -агрегації.
3. Виявлено мінімальне число когерентно-взаємодіючих молекул в J -агрегаті антропіримідину, пояснено його температурну залежність.
4. На J -агрегатах антропіримідину в плівках Ленгмюра Блоджетт вперше спостерігалось збудження аномально високої поляризованості, пов'язаної із кооперативною взаємодією агрегованих молекул.
5. Виявлено і пояснено співпадання електронних переходів в J -агрегатах антропіримідину і кристалічному стані названого барвника.
6. Показано, як можна керувати утворенням асоціатів ванадил фталоціаніну в неоднорідному розчині.

Теоретична і практична цінність роботи

1. Виявлено особливості міжмолекулярної взаємодії амфіфільних молекул-барвників: антропіримідину, антрахінону, ванадил фталоціаніну в конденсованому стані (розчин, ЛБ і тонка кристалічна плівка, монокристал). Прослідковано зв'язок J -агрегатів в рідким і кристалічним станами конденсованої речовини.
2. В роботі показано як можна керувати процесом асоціації ванадил фталоціаніну в неоднорідному розчині. Тим самим створена основа для одержання молекулярних агрегатів заданого розміру. Залежність оптичних властивостей асоціатів органічних молекул від їх розмірів здатна надати імпульс для розвитку нано-молекулярної електроніки.

Апробація роботи: Матеріали дисертації доповідались на

міжнародній літній школі "Оптика конденсованого стану" ISSCSO'93 (Київ, 1993 р.); Українсько-американській літній школі "Хімія і фізика поверхні" (Київ, 1994 р.); 6-й Європейській конференції "Застосування поверхні і аналіз границі розділу" ECASIA'95 (Монтрек, 1995 р.); Сьомій міжнародній конференції "Організовані молекулярні плівки" (LB7) (Акона, 1995 р.).

Публікації

Основний зміст роботи опубліковано в 7 друкованих працях.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, трьох глав і висновків. Дисертація викладена на 120 сторінках друкованого тексту, містить 24 рисунки і список цитованої літератури із 102 найменувань.

Особистий внесок. Автор приймав активну участь у постановці завдань, виготовленні експериментальних зразків, отриманні, аналізі та інтерпретації експериментальних даних і узагальненні результатів дослідження.

Зміст роботи. За об'єкти дослідження в даній роботі було вибрано барвники-похідні антрацену: антроп'римідин (АП) і антрахінон (АХ) та ванадил фталоціаніну ($VOFe$).

1. Зародження агрегатів барвників в розчинах

Особливістю сучасних і попередніх досліджень J -агрегації є те, що вона вивчалася і вивчається на молекулах цjanінових барвників (псевдоізоціанін, карбоданін, мероціанін, ...). Причому J -агрегати одержують переважно у замороженому розчині антифриз-вода, що сприяє найвищому ступеню асоціації молекул барвників. В даній роботі досліджуються J -агрегати амфільних молекул-похідних антрацену. Для досягнення загальності досліджень вивчається агрегація в усіх станах конденсованої речовини: розчин, ЛБ плівка, кристалічний стан. Відправною точкою служить спостереження асоціації барвника в розведених і концентрованих розчинах.

Спектр поглинання розведених розчинів барвника АП з концентрацією $C_1 \approx 10^{-5}$ моль/л є мономолекулярним і складається із безфоновної смуги при 506 нм і її коливальних повторень при 473, 444 і 419 нм (рис.1, крива 1). Збільшення концентрації у п'ять разів (C_2) не приводить до суттєвих змін у спектрі поглинання. Разом з невеликим, близько 40 см^{-1} , довгохвильовим зсувом смуг (крива 2) спостерігається звуження і зростання інтенсивності смуг 507 і 574 нм. В спектрах флуоресцен-

ції розведених розчинів АП можна виділити смуги при 522 і 561 нм, що відповідають електронному і електронно-коливальному переходам. Час життя флуоресценції молекулярного стану $\tau_0 = 11$ нс. В розділених в часі спектрах флуоресценції концентрованих розчинів при малих часах затримки реєстрації випромінювання відносно максимуму лазерного імпульсу збудження можна зауважити нову інтенсивну смугу при 540 нм. Цей спектральний стан не проявляється в спектрах поглинання, але він добре виділяється в спектрах "швидкої" флуоресценції. Причому час життя випромінювання дещо зменшується: $\tau = 9,5$ нс.

Описана поведінка електронних спектрів розчинів АП з концентрацією C_2 свідчить про утворення в концентрованих розчинах ексимероподібних агрегатів. Спектр поглинання таких агрегатів слабо залежить від концентрації молекул АП в розчині і близький до мономерного. Разом з тим, перебуваючи в області міжмолекулярної взаємодії, пара молекул в збудженому стані зближується до рівноважної відстані з певним взаємним розташуванням молекул. Точніше, треба говорити про утворення агрегатів з переддимерним розташуванням молекул, близьким до ексимерного. Це пов'язано з тим, що сусідні молекули в такому агрегаті все-таки "відчують" взаємну присутність одна одної вже в основному стані і слабо взаємодіють між собою. Про це свідчить наявність малого довгохвильового зсуву спектра поглинання концентрованого розчину відносно смуг поглинання розведеного розчину. Незначність змін спектра поглинання і часу життя флуоресценції концентрованого розчину вказують на малий ступінь асоціації таких агрегатів. Приймаючи до уваги те, що зсув поглинання відбувається в "червону" сторону спектра і має місце зменшення часу життя флуоресценції, можна говорити про послідовну ("голова до хвоста") орієнтацію амфіфільних молекул АП, подібну до орієнтації молекул в J-агрегаті.

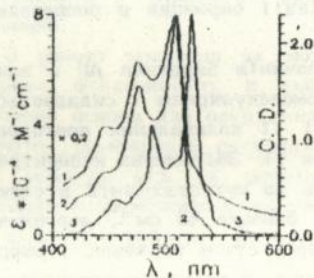


Рис. 1. Спектри поглинання розведених (крива 1) і концентрованих (крива 2) розчинів молекул АП барвінка в діоксані. Спектр поглинання плівки Ленгмюра-Блоджетт АП (крива 3) при температурі $T = 77$ К.

2. Зонні уявлення про електронні спектри J-агрегатів

При переході від молекулярного розчину до плівок Ленгмюра-Блоджетт із спектрами поглинання відбуваються суттєві зміни. В спектрі поглинання ЛБ плівки (рис. 1, крива 3) поруч із слабкими смугами при 506, 473 і 444 нм, які знаходяться в області молекулярного поглинання, можна зауважити нові, зсунуті в довгохвильову сторону на 600 см^{-1} смуги при 522, 487 і 457 нм. Характерною особливістю спектрів поглинання ЛБ плівок АП барвника є їх залежність від температури. Так, при зниженні температури від кімнатної до 4,2 К спостерігалось додаткове зменшення напівширини і "малих" (кілька десятків см^{-1}) довгохвильових зсув інтенсивної смуги поглинання.

Описані вище особливості спектрів поглинання ЛБ плівок АП характерні і для спектрів відбивання. Тут можна виділити дві групи смуг. Перша група корелює із спектрами молекулярного поглинання, а інша - із інтенсивними смугами поглинання. Спостерігаються аналогічні спектральні особливості - додаткові, "малі" звуження і "червоне" зміщення. Крім того існує схожість між спектрами відбивання ЛБ плівок АП і низькотемпературними екситонними спектрами відбивання молекулярних кристалів (антрацен, тетрацен) для σ -поляризації.

Отже, для ЛБ плівок АП спостерігається ряд типових властивостей, які свідчать про те, що ми маємо справу саме із J-агрегацією. Серед таких властивостей: поява інтенсивної, вузької, зсунутої в довгохвильову ділянку спектра смуги поглинання (відбивання, збудження флуоресценції) - J-смуги, додаткове, мале "червоне" зміщення і подальше звуження J-смуги при зниженні температури, а також - зменшення часу життя флуоресценції агрегатів порівняно з часом випромінювальної релаксації мономерів, додаткове зменшення часу випромінювання агрегатів при збільшенні інтенсивності збуджуючого імпульсу, збудження аномально високої поляризованості агрегатів в J-смугі. Останні із наведених властивостей будуть розглянуті далі. Більшість згаданих властивостей можна пояснити в межах екситонної моделі когерентно-зв'язаних молекул.

У відповідності до такої моделі, J-агрегат складають когерентно-зв'язані молекули - молекули, які впорядковані трансляційно-симетрично і щільно (на відстані кількох ангстрем одна від одної). Тому такий молекулярний ансамбль характеризується високим значенням резонансної диполь-дипольної вза-

емодії когерентно-зв'язаних молекул (близько 600 см^{-1}). Ця взаємодія розщелює N -кратно виродження рівень, що відповідає збудженню окремої молекули в агрегаті із N молекул, в екситонну зону. При цьому з випромінюванням взаємодіє лише один стан J -агрегату - дно екситонної зони, сила осцилятора для якого в N разів більша, а час випромінювальної релаксації в N разів менший відповідних величин для мономера.

Виходячи із зонних уявлень про утворення J -смуги, можна пояснити також і температурну залежність її напівширини і "малого" червоного зміщення. Згідно із класичними уявленнями оптичні переходи можливі лише у зонні стани із k близьким до нуля. Але зборонені в першому наближенні високоенергетичні переходи стають можливими при врахуванні електрон-фононної взаємодії, при реалізації непрямих переходів. Імовірність непрямих переходів пропорційна концентрації фононів, а отже і температурі зразка. При зниженні температури відбувається дезактивація вищих екситонних станів і прояв лише прямих оптичних переходів у дно зони. Спектральним проявом такого процесу є "виморожування" короткохвильової частини J -смуги і загальне її звуження.

Зменшення напівширини спектрів поглинання J -агрегатів АП пов'язано із звуженням J -смуг завдяки делокалізації екситона по N когерентно-зв'язаних молекулах агрегата. При відсутності міжвузлової кореляції неоднорідностей в розташуванні молекул в агрегаті, неоднорідна ширина екситонного переходу в J -агрегаті в $N^{1/2}$ разів менша відповідної характеристики для мономера. Для агрегату АП, що поглинає при $\lambda = 523 \text{ нм}$, маємо $\Delta\nu_{1/2} = 430 \text{ см}^{-1}$ при азотіїв і $\Delta\nu_{1/2} = 400 \text{ см}^{-1}$ при гелієвів температурах, тоді як для окремої молекули АП $\Delta\nu_{1/2} = 980 \text{ см}^{-1}$. Отже, виходячи з теорії, будемо вважати, що агрегат, J -смуга якого має максимум при 523 нм , складається з 5-6 молекул АП.

Цікава особливість J -агрегації проявляється в ЛБ плівках АХ барвника. Так, має місце значне зростання інтенсивності J -смуги при нарощуванні товщини плівки. Причому інтенсивність J -смуги росте відносно смуг відбивання інших станів. Таку поведінку пропонується пов'язати з відносним зростанням кількості J -агрегатів молекул АХ, що зумовлено розширенням меж існування J -агрегатів завдяки взаємодії між сусідніми ленгмюрівськими шарами. Така поведінка J -агрегатів АХ барвника

пояснена поширенням моделі двохвимірного стекінгу (автори Розенбаум і Дехтяр) на випадок плівки Ленгмюра-Блоджетт γ -типу.

3. Динаміка електронних переходів і нелінійні властивості J -агрегатів в плівках Ленгмюра-Блоджетт.

Розглянемо кінетику кооперативного випромінювання когерентно-зв'язаних молекул J -агрегату - надвипромінювання. При відсутності неоднорідного ушунрення інтенсивність флуоресценції лінійних агрегатів при низьких температурах описується рівнянням:

$$I_{fl}(s^2, t) = M s(s^2) \sum_{k=1}^N \left(\frac{s}{N+1} \right)^2 \cos^2 \left(\frac{k \pi}{2(N+1)} \right) \exp(-E_k / k_B T) \times \exp(-2\Gamma_k t),$$

де $E_k = 2V \cos \left(\frac{k \pi}{N+1} \right)$, $k=1-N$ - енергетичний спектр екситонної зони.

$\Gamma_k = \frac{\gamma}{2} \frac{v}{(k\pi)^2} (N+1)$ - швидкість надвипромінювання агрегату. Тут v - енергія міжмолекулярної дипольної взаємодії, γ - швидкість затухання випромінювання окремої молекули, M - постійна, $s(s^2)$ - орієнтаційний фактор. У рівнянні для I_{fl} сумування ведеться по всіх рівнях екситонної зони агрегату, але часто обмежуються врахуванням випромінювання тільки з рівня $k=1$ - дна зони, для якого величина Γ_k найбільша.

Оцінимо мінімальне число когерентно-зв'язаних молекул N в J -агрегаті вважаючи, що у випромінювання агрегата найбільший вклад дає дно екситонної зони. Швидкість флуоресценції ($\gamma = 1/\tau$) окремої молекули АП $\gamma = 9,1 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$. Швидкість флуоресценції агрегату з максимумом при 570 нм при азотній температурі $\Gamma(T=77K) = 1,85 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$, а при гелієвій - $\Gamma(T=4,2K) \approx 5 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$. Із рівняння для швидкості надвипромінювання агрегату Γ_k при температурі рідкого азоту маємо $N(T=77K) \approx 4$, а при температурі кипіння гелію $N(T=5K) \approx 7$. Отже, будемо вважати, що J -агрегат, який випромінює при 570 нм, складається із 6-7 когерентно-зв'язаних молекул. Зменшення N (Γ) при переході від гелієвої до азотної температури пов'язане із збільшенням імовірності екситон-фононої взаємодії при зростанні температури. Температурна активація вищих екситонних рівнів обумовлює їх вклад у надвипромінювання і зменшення Γ .

Відмінною особливістю спектроскопії електропоглинання (ЕП)

тонких плівок є те, що вона може дати інформацію про центросиметричність і поляриність таких структур. Аналіз спектрів ЕП органічних плівок дає можливість пов'язати смуги поглинання із зміною поляризованості або дипольного моменту відповідних електронних станів. Тому важливо проаналізувати спектри ефекта Штарка ЛБ плівки, що містить J-агрегати.

На рис. 2 показані спектри електропоглинання ЛБ плівки АП, які були записані на першій (крива 1) і другій (крива 2) гармоніках модульованого поля. Перша похідна (крива 3) від спектра оптичної густини ЛБ плівки корелює з кривою 1. Поляриність сигналів ЕП різна (така особливість експериментальної методики), однак можна помітити подібність їх спектральної поведінки. Маючи задовільну відповідність між сигналом ЕП на першій гармоніці (крива 1) і першою похідною від спектра оптичної густини ЛБ плівки (крива 3), можна говорити про те, в розглянутій спектральній області ефект Штарка обумовлений різницею поляризованостей $\Delta\alpha$ збудженого і основного станів. Величину $\Delta\alpha$ можна оцінити за зсувом максимуму смуги поглинання при прикладанні електричного поля, використовуючи співвідношення:

$$\Delta\alpha = \frac{2 \Delta\epsilon}{E^2},$$

де $\Delta\epsilon$ - енергетичний зсув максимуму поглинання, E - напруженість електричного поля. Також була використана формула, що виражає $\Delta\alpha$ через амплітуду сигналу ЕП на другій гармоніці:

$$\frac{\Delta T}{T} \Big|_{2\omega} = \frac{1.15}{hc} \left\{ \frac{U^2(\omega)}{d^2 \sqrt{2}} \right\} \left\{ \frac{\epsilon + 2}{3} \right\}^2 \Delta\alpha \lambda \left\{ D + \lambda \frac{dD}{d\lambda} \right\},$$

де U - прикладена до зразка напруга; d - товщина зразка; D і $dD/d\lambda$ - відповідно оптична густина і похідна від неї на довжині хвилі λ ; h і c - стала Планка і швидкість світла відповідно. Оцінка за обома формулами дає близькі значення: $\Delta\alpha \approx 6 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$. Аномально високе значення $\Delta\alpha$ пов'язане з J-агрегацією молекул АП у ЛБ шарах. Для порівняння: оцінена для молекули АХ барвінка різниця поляризованостей $\Delta\alpha$ збудженого і основного станів є порядку 10^{-25} см^3 .

Отже, в ЛБ шарах АП спостерігається, головним чином, квадратичний ефект Штарка, який викликаний аномальною поляризованістю J-агрегатів. Деяку невідповідність між спектрами на першій і другій гармоніках (рис. 2, криві 1 і 2) в області молекулярного поглинання можна пояснити внеском у спектр першої гармоніки лінійного ефекту Штарка на окремих неагрегованих молекулах.

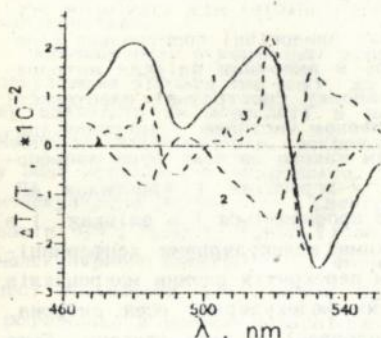


Рис. 2. Спектри електропоглинання ЛБ плівки АП зареєстровані на першій (крива 1) і другій (крива 2) гармоніках частоти модулюючого електричного поля; перша похідна від спектра оптичної густини ЛБ плівки АП у відносних одиницях (крива 3).

4. J-агрегати і кристалічна фаза амфіфільних барвників

Для повноти дослідження конденсованого стану вивчалась кристалічна фаза поверхнево-активних барвників. Цікаво порівняти властивості кристалів амфіфільних молекул і ЛБ плівок, оскільки лентгемівські плівки розглядають як об'єкт за своїми властивостями, проміжний між молекулярним розчином і кристалом. Порівнюючи електронні стани ЛБ плівок і кристалів АП, одержаних із розчину (рис. 3), можна зауважити, що стани, які проявляються в спектрах ЛБ плівки, мають місце і в кристалах. При порівнянні спектрів треба прийняти до уваги можливість невеликого низькоенергетичного зсуву смуг відбивання відносно безфонових смуг поглинання і випромінювання, який передскачує феноменологічна теорія відбивання. Крім сильних з ЛБ плівкою спектральних переходів з максимумами при 530, 570, 610 і 630 нм в довгохвильовій ділянці спектра проявляються чисто кристалічні стани.

Спектральний перехід при 530 нм пов'язаний з утворенням в ЛБ плівці J-агрегатів. Те, що аналогічні стани проявляються в кристалі АП, підтверджує кристалічне впорядкування амфіфільних молекул в J-агрегаті. Тут мається на увазі, що стоїть утворення (стекинг) молекул вздовж довгої осі J-агрегату подібний до упаковки молекул АП вздовж \vec{b} -кристалографічного напрямку в кристалі. В зв'язку з цим J-агрегат в ЛБ плівці можна розглядати як одновимірний кристал. Приймаючи до уваги малий розмір такого об'єкта, J-агрегат можна розглядати як нанокристал або "фізичний" полімер. Стани при 570, 610 і 630 нм також можна пов'язати з J-агрегатами, які, однак, утворюються

не в основному стані як попередній, а в збудженому.

Для спектральних станів, що проявляються в ЛБ плівках АП, існує характерний зв'язок (пропорційність) між стоковим зсувом і часом життя флуоресценції. Аналогічні спектрально-кінетичні особливості спостерігались в аморфних плівках антрацену. Зауважимо, що в нашому випадку спектральні властивості молекули АП визначаються її головною частиною - антроном (похідна антрацена). З врахуванням такого зв'язку було запропоновано конформації молекул в J-агрегатах і кристалах АП. "Спільні" спектральні стани, що проявляються і в плівках, і в кристалах характеризуються такими молекулярними конформаціями, які відрізняються ступенем перекриття площин макроциклів і взаємною орієнтацією коротких молекулярних осей антрона. Причому алкільні замісники направлені в одну сторону. Суто кристалічний стан при 700 нм, який має найбільший "червоний" зсув, відмінний тим, що молекули тут упаковані найбільш щільно. Це можливо в тому випадку, коли жирні хвости орієнтовані в різні сторони. Тому така конформація неможлива в ЛБ шарах X-типу.

В роботі досліджувались також кристалічні плівки одержані із розплаву монокристалів АП. В спектрах флуоресценції кристалічних плівок проявляються ті самі молекулярні конформації, що і в кристалах. Але в даному випадку існує відмінність на макроскопічному рівні у розташуванні молекул. Якщо в монокристалах молекулярні ланцюжки, що орієнтовані вздовж б-кристалорафічного напрямку, паралельні один одному, то в кристалічних плівках вони направлені по радіусах, утворюючи сферокристал.

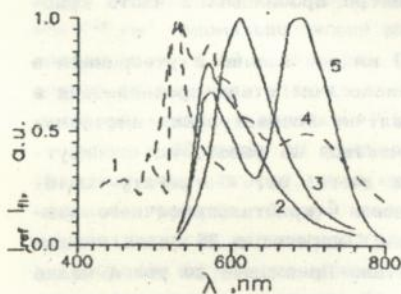


Рис. 3. Спектральні стани ЛБ плівок і кристалів АП. Спектри відбивання (крива 1) і флуоресценції (криві 2 і 3) ЛБ плівки АП барвника; спектри відбивання (крива 4) і флуоресценції (крива 5) монокристала АП.

5. Розмірні ефекти при асоціації ванадил фталоціаніну. Нанокристали.

Ключову роль в керуванні процесом асоціації органічних молекул може зіграти той факт, що органічні барвники мають різну здатність до агрегації в розчинниках різної полярності. Молекули фталоціанінів, зокрема ванадил фталоціаніну ($VOPc$), у воді агрегуються дуже легко, так що складно одержати мономолекулярний розчин $VOPc$. Спектр поглинання $VOPc$ в концентрованій H_2SO_4 (рис. 4, крива 1) за своєю структурою подібний до молекулярного спектра $VOPc$. Форма спектра 1 змінюється в процесі розведення H_2SO_4 водою. При великих концентраціях води (розчинника з меншою полярністю) спектр поглинання $VOPc$ (крива 4) близький до спектра концентрованого розчину барвника і обумовлений спектральними переходами в кристалічних агрегатах $VOPc$.

В концентрованому високополярному розчиннику молекула барвника знаходиться у формі монокатіона, сольватованого іонами розчинника і не здатна взаємодіяти з іншими молекулами барвника. В цьому випадку розчин характеризується мономолекулярним спектром поглинання. У водному розчині навпаки, міжмолекулярна взаємодія барвника виявляється сильнішою і відбувається асоціація органічних молекул, що викликає появу в спектрі поглинання широкої смуги при 980 нм. Застосовуючи суміш: кислота - вода, можна керувати процесом агрегації барвника. Очевидно, суміш H_2SO_4 - вода є неоднорідною і вода перебуває в кислоті у формі сферичних включень, розмір яких залежить від концентрації H_2O . При малих концентраціях H_2O розмір водяних крапель малий, так що в об'ємі кожної сфери може вміститись невелика кількість молекул барвника, а, отже, утворюється малий агрегат. Так, на рис. 4, крива 2 простежується поява смуг поглинання при 775 і 690 нм, які можна пов'язати із виникненням сандвічевих димерів (H-димерів). Із зростанням концентрації H_2O розмір сферичних включень збільшується, вони зливаються одна з одною так, що утворюються більші агрегати барвника. При великих концентраціях води можуть "вирости" монокристали мікроскопічного розміру. В спектрах поглинання процес "росту" кристалів барвника проявляється у появі смуги при 980 нм і подальшому зростанні її інтенсивності, довгохвильовому зміщенні і ушпиренні. Очевидно, що можна керувати процесом асоціації молекул барвників.

здаючи концентрацію води і час "росту".

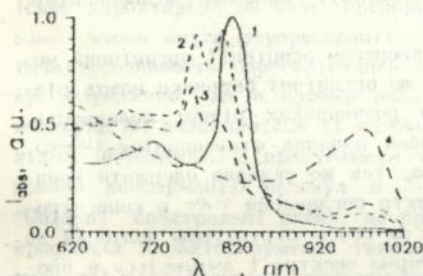


Рис. 4. Спектри поглинання розчинів ν -FC в концентрованій (крива 1) і в розведеній в різних пропорціях водою сірчаної кислоти: 90 % H_2SO_4 (крива 2); 50 % H_2SO_4 (крива 3); 10 % H_2SO_4 (крива 4).

ВИСНОВКИ

1. Зародження J-агрегатів АП барвника відбувається в розчині при концентраціях порядку 10^{-4} М-л.
2. Виявлена J-агрегація молекул - похідних антрацену: АП і АХ та наявність J-агрегатів названих барвників в плівках Ленгмюра-Блоджетт.
3. В плівках Ленгмюра-Блоджетт АХ барвника має місце розширення меж існування J-агрегатів за рахунок двохвимірної міжмолекулярної взаємодії в бішарах.
4. Випромінювання J-агрегатів АП в ЛБ плівках проявляється у вигляді ексимероподібної флуоресценції. Це пов'язано з тим, що молекули агрегатів взаємодіють переважно у збудженому стані, а в основному - проявляють здатність до асоціації при низьких температурах.
5. Число когерентно-взаємодіючих молекул (N) J-агрегату АП в плівках Ленгмюра-Блоджетт залежить від температури. Оцінено, що мінімальне число N в J-агрегаті АП - близько 6-7 молекул.
6. J-агрегатам АП в плівках Ленгмюра-Блоджетт властивий квадратичний ефект Штарка. В J-агрегатах спостерігалось збудження аномально високої поляризованості, що вказує на кооперативну взаємодію агрегованих молекул.
7. Запропоновано можливі конформації молекул АП для J-агрегатів і кристалічного стану барвника. В ЛБ плівках, що містять J-агрегати, такі конформації проявляються у збудженому стані, а в кристалах - уже в основному. Має місце переважання певних конформацій в J-агрегатах ЛБ плівок, монокристалах, сферолітах тонких кристалічних плівок.
8. В гетерогенному розчині: кислота-вода можна керувати утворенням асоціатів ванадил фталоціаніну. Основними

факторами впливу на процес асоціації ванадил фталоціаніну е концентрація води і час "росту" агрегатів.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ

1. Пірятинський Ю. П., Яцун О. В., Юдін С. Г., Палто С. П. Електронні спектри молекул і структура J-агрегатів в плівках Ленгмюра-Блоджетт антропіримідину. Укр. фіз. журн. 1993. т. 38. № 11. С. 1697-1705.
2. Пірятинський Ю. П., Яцун О. В. J-агрегація в плівках Ленгмюра-Блоджетт антропіримідину. там же. 1994. т. 39. № 9-10. С. 996-997.
3. Пірятинський Ю. П., Яцун О. В., Юдін С. П., Палто С. Г. Вплив J-агрегації на спектри електропоглинання шарів Ленгмюра-Блоджетт антропіримідину. там же. 1995. т. 40. № 7. С. 734-736.
4. Пірятинський Ю. П., Яцун О. В. Електронні спектри і структура ленгмюрівських плівок ванадил фталоціаніну і антропіримідину. Тези доповідей XI Української школи-семінару "Спектроскопія молекул і кристалів". Харків. 1993. С. 129.
5. Пірятинский Ю. П., Яцун О. В. Влияние структурной упорядоченности на спектры поглощения ЛБ пленок ванадила фталоцианина. Журн. прикл. спектр. 1994. т. 61. № 1-2. С. 19-27.
6. Пірятинский Ю. П., Яцун О. В. Влияние агрегации молекул антрахинонового красителя на спектральные свойства моно- и мульти- слоев ЛБ. Функциональные материалы. 1995. т. 2. № 1. С. 127-131.
7. Пірятинский Ю. П., Яцун О. В. Электронные спектры J-агрегатов и кристаллов амфифильного антропириимидина. Физ. тверд. тела. (у друці).

Яцун О. В. Исследование электронных состояний и спектров J-агрегатов и конденсированной среды амфифильных красителей. Диссертация (рукопись) на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 "Физика твердого тела". Институт физики НАН Украины, Киев, 1995.

Защищается семь научных работ, которые содержат результаты экспериментальных исследований всех состояний конденсированного вещества (раствор, кристаллическая пленка и пленка Ленгмюра-Блоджетт, монокристалл) амфифильных молекул красителей - производных антрацена. Изучены низкоразмерные, самоорганизованные, сверхмолекулярные объекты - J-агрегаты в пленках

Ленгмюра-Блоджетт. Просліджена зв'язь таких асоціатив з жидкою
і кристалічною фазами конденсованого речовини.

Yatsun D.V. Investigation of electronic states and spectra
of J-aggregates and condensed matter of amphiphilic dyes.
The thesis is submitted for a degree of candidate of science
in physics and mathematics, speciality 01.04.07 "Solid state
physics", Institute of physics, NAS of Ukraine, Kiev, 1995.

Seven scientific papers concerning the experimental re-
sults on spectroscopic studies of all condensed matter states
(solution, crystalline film and Langmuir-Blodgett film, sin-
gle crystal) of amphiphilic dyes - anthracene derivatives are
maintained. J-aggregates (low-dimension, self-assembled, su-
permolecular objects) have been studied in Langmuir-Blodgett
films. The connection of these associates with liquid and
solid phases of condensed matter is found.

Ключові слова: амфіфільні барвники, плівки Ленгмюра-Блоджетт,
J-агрегати, нанокристали, фізичні полімери.

ЯЦУН ОСТАП ВОЛОДИМИРОВИЧ

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОННИХ СТАНІВ І СПЕКТРІВ J-АГРЕГАТІВ

ТА КОНДЕНСОВАНОГО СЕРЕДОВИЩА АМФІФІЛЬНИХ БАРВНИКІВ

Підписано до друку 29.06.95. Формат паперу 60x84/16.

Папір офсетний 72 г/м². Офсетний друк. Ум.-друк.

аркушів 1.0. 06.-вид. аркушів 0.85. Тираж 100. Зам.36
Безкоштовно.

Інститут фізики НАН України, ВНТІ
252022. КИЇВ-28, ДСП, пр. Науки, 46.

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

445842

AB 33.299
AB 33.299

БЕЗКОШТОВНО