

УДК 544.032+539.23

Молекулярная агрегация и деагрегация родамина 6Ж при формировании гибридных золь-гель пленок

Е. В. Леоненко¹, Г. М. Тельбиз¹, М. М. Двойненко², П. А. Манорик¹

¹ Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: telbiz@yahoo.com

² Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарёва НАН Украины
просп. Науки, 41, Киев 03028, Украина

Методами электронной и флуоресцентной спектроскопии показано, что агрегация молекул родамина 6Ж в пленкообразующем золе и сформированных на его основе гибридных пленках определяется равновесной концентрацией красителя и мицеллообразующего агента, и, как следствие, концентрация мицеллообразующего агента в пленкообразующем золе влияет на оптические характеристики гибридных золь-гель пленок. Установлено, что в золе преобладают мономеры красителя, в то время как при формировании пленки возможно образование непланарных люминесцентных H-димеров вследствие пространственного ограничения сольбулизированных в мицеллах молекул красителя.

Ключевые слова: агрегация-деагрегация, золь-гель, гибридные пленки, родамин 6Ж, димеры, поверхностно-активное вещество, флуоресценция, абсорбционные спектры.

Применение растворов и органо-неорганических гибридов родамина 6Ж (Rh6G) в качестве генерирующих сред лазеров, оптических фильтров, затворов и т. п. обуславливает дополнительный интерес к их ассоциированным молекулярным формам [1—3]. Значительно отличающиеся спектрально-люминесцентные свойства агрегированных молекул флуоресцентных красителей от свойств мономерных форм могут служить фактором, расширяющим их применение в этих областях. Перераспределение излучательных и безызлучательных переходов в агрегатах Rh6G показывает, что при концентрациях $>10^{-5}$ М в растворах, как правило, формируются стабильные H-димеры, вызывающие тушение люминесценции [4—6], поэтому представляет интерес понимание физико-химических факторов, вызывающих агрегацию или снижающих ее эффективность, чтобы выделить в чистом виде оптические проявления различных межмолекулярных взаимодействий.

Ранее [7] нами показана принципиальная возможность управления спектрально-люминесцентными свойствами состаренных гибридных золь-гель пленок путем контроля параметров одностадийного золь-гель синтеза, при которых возможна различная геометрия агрегатов, в том числе «наклонные» димеры, для которых характерен высокий выход флуо-

ресценции [8] как результат сильного искажения планарности H-димеров в мезоскопических матрицах SiO₂/P123/Rh6G. Однако образование и последующая трансформация димеров красителя в процессах, имеющих место в пленкообразующем золе до и после его нанесения на субстрат, в данных работах рассмотрено недостаточно.

Отметим, что при одностадийном золь-гель синтезе все компоненты находятся в пленкообразующем золе и самоорганизация (агрегация, локализация, деагрегация) молекул красителя в структуре гибридных мицелл и матрицы происходит в процессе ее формирования в зависимости от условий и способа нанесения пленкообразующего золя на субстрат. Критическими условиями получения пленок, влияющими на процессы агрегации-деагрегации молекул красителя и, как следствие, на спектрально-люминесцентные свойства материала, являются соотношение компонентов в золе, природа и концентрация мицеллообразующего агента (ПАВ) и метод нанесения пленкообразующего золя на субстрат.

Цель настоящей работы — установление физико-химических факторов, определяющих как образование агрегатов (димеров) красителя в мицеллярном растворе и при формировании гибридных пленок на субстрате, так и возможность их деагрегации в

зависимости от концентраций красителя и мицеллообразующего агента (P123) в пленкообразующем золе. Установленные закономерности могут быть использованы при выборе условий получения гибридных золь-гель пленок с улучшенными спектрально-люминесцентными характеристиками.

Экспериментальная часть

Для приготовления пленкообразующего золя в качестве мицеллообразующего агента (ПАВ) применяли триблоккополимер Pluronic P123 (P123) или цетилтриметиламмоний бромид (СТАВr). Мольное соотношение компонентов в золе составляло TEOS : P123(или СТАВr) : HCl : этанол : H₂O = 1 : 0,0006(0,09) : 0,2 : 30 : 9,2. Концентрацию Rh6G в золе варьировали в пределах $7,5 \cdot 10^{-3}$ — $8,0 \cdot 10^{-2}$ М. Для исследования влияния ПАВ были приготовлены золи с концентрацией Rh6G = $7,5 \cdot 10^{-3}$ М и Pluronic P123, критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) которого составляла 0,1; 1, 2 и 3. Гибридные пленки получали нанесением пленкообразующего золя (80 мкл) на предварительно обезжиренные, промытые и высушенные предметные стекла (ПС 7101, толщина 1—1,2 мм) методом spin-coating при комнатной температуре и относительной влажности 40—50 % при 2000 об/мин и времени вращения 1 мин. Установлено согласно данным АСМ («NanoScope III» с программным пакетом для анализа поверхности Digital Instrument), что по такой методике, как правило, формируются тонкие пленки с низкой шероховатостью поверхности (до 1 нм) и толщиной 200 нм (типичное АСМ-изображение одной из таких пленок приведено в работе [3]). Спектры поглощения записывали на спектрофотометре «Specord 210» («Analytic Jena AG») в диапазоне 400—700 нм. Спектры флуоресценции измеряли с помощью импульсного лазера Nd : YAG на второй гармонике (532 нм) и ПЗС-матрицы. ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре AIM-8000 («Shimadzu»).

Результаты и обсуждение

На рис. 1, а представлены спектры поглощения золь, использованных для формирования гибридных пленок. Как видно из рисунка, спектры характеризуются максимумом поглощения при 530 нм и вибронным плечом при 500 нм, что, согласно данным [9], соответствует мономерной форме Rh6G. Добавка ПАВ, независимо от его природы (кривые 2, 3), не приводит к каким-либо существенным изменениям в положении максимумов в спектрах, даже принимая во внимание тот факт, что концентрация ПАВ в золе находится на уровне ККМ, при которой в системе должны образовываться устойчивые мицеллы, молекулы Rh6G сольбилизируются, про-

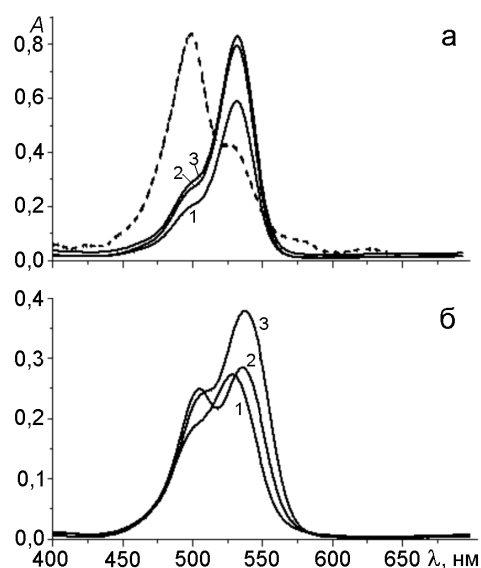


Рис. 1. Спектры поглощения пленкообразующих золь (а) и гибридных пленок на их основе (б) при концентрации красителя $7,5 \cdot 10^{-3}$ М: 1 — SiO₂/Rh6G; 2 — SiO₂/P123/Rh6G; 3 — SiO₂/CTABr/Rh6G. Спектр водного раствора Rh6G ($1 \cdot 10^{-3}$ М; штриховая линия) приведен для сравнения.

никая внутрь мицелл, что должно привести к изменению его спектральных характеристик [10]. Наблюдаемый факт можно объяснить тем, что в нашем случае в золе не достигается динамическое концентрационное равновесие между молекулами Rh6G и сольбулизированными в мицеллах, т. е. гибридные мицеллы окончательно не сформированы. Для сравнения на рис. 1, а приведен спектр поглощения водного раствора Rh6G ($C = 1 \cdot 10^{-3}$ М), в котором превалирует максимум при 500 нм, соответствующий образованию Н-димеров, и имеется малоинтенсивная полоса при 527 нм, характерная для мономеров Rh6G [9]. Сравнение полученных при сходных концентрациях абсорбционных спектров (кривые 1—3) показывает, что в водном растворе процесс молекулярной агрегации (димеризации) молекул Rh6G практически завершен, в то время как спектры пленкообразующих золь свидетельствуют о том, что димеризация молекул Rh6G в премицеллярном растворе при таких условиях отсутствует.

Димеризация молекул Rh6G определяется в основном типом сил взаимодействия между мономерными составляющими. В растворах, где происходит самопроизвольная агрегация молекул ПАВ и красителя в мицеллы, доминирующую роль играют гидрофобные взаимодействия, в то время как в жесткой матрице димеризацию молекул красителя в сформированных гибридных мицеллах будет определять электростатическое взаимодействие [1]. Последнее, вероятно,

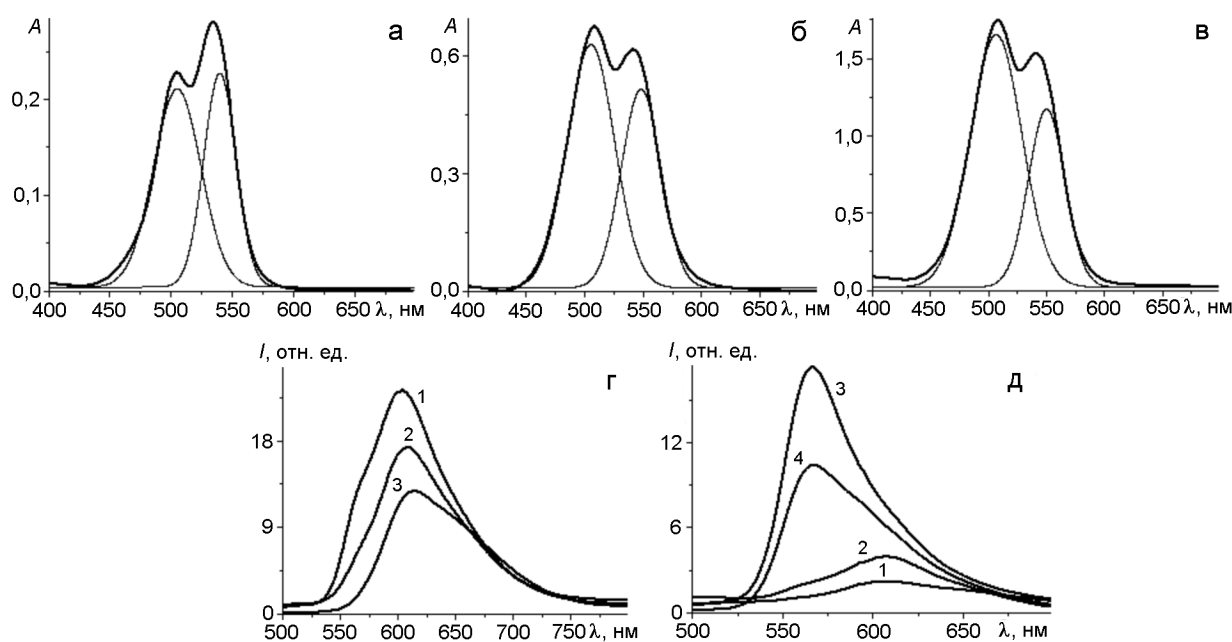


Рис. 2. Абсорбционные спектры (а—в) гибридных пленок $\text{SiO}_2/\text{P123}/\text{Rh6G}$ с концентрацией Rh6G $7,5 \cdot 10^{-3}$ М (а), $2,0 \cdot 10^{-2}$ М (б), $8,0 \cdot 10^{-2}$ М (в) и зависимость спектров флуоресценции гибридных пленок $\text{SiO}_2/\text{P123}/\text{Rh6G}$ от концентрации Rh6G (г: 1 — $7,5 \cdot 10^{-3}$ М, 2 — $2,0 \cdot 10^{-2}$ М, 3 — $8,0 \cdot 10^{-2}$ М) и P123 (д: 1 — 0,1ККМ, 2 — ККМ, 3 — 2ККМ, 4 — 3ККМ; $C_{\text{Rh6G}} = 7,5 \cdot 10^{-3}$ М).

будет определять характер абсорбционного спектра Rh6G в гибридной пленке.

На рис. 1, б представлены спектры поглощения пленок, приготовленных из соответствующих золей. Из рисунка видно, что характер спектра пленки $\text{SiO}_2/\text{Rh6G}$ (кривая 1), полученной без добавления ПАВ, подобен спектру исходного золя, а наблюдаемое уширение связано, очевидно, с формированием небольших количеств агрегатов и присутствием мономеров красителя как следствие их возможной стабилизации гидроксилами кремнеземной матрицы [11]. В двух других случаях (кривые 2, 3) наблюдается расщепление спектра, в котором проявляются два абсорбционных максимума при 500 и 535 нм, характерных для димерных форм родамина Н- и J-типа соответственно [8]. При этом заметно, что природа ПАВ существенно влияет на распределение интенсивности указанных полос. Для неионогенного ПАВ, триблоксополимера P123, интенсивность абсорбционных полос димеров практически одинакова, в то время как в случае СТАВг равновесие сдвинуто в сторону образования J-агрегатов, что может быть следствием различия гидрофильно-липофильных свойств мицеллообразующих агентов. С другой стороны, это может быть связано с быстрой потерей сольватного окружения Rh6G (spin-coating) и самоорганизацией молекул красителя в структуре мицелл, изменением среднего расстояния между ними, эффективным переносом энергии мономер — димер, усложнением архитектуры димеров в структуре гибридной мицеллы [6].

На рис. 2, а—в представлены спектры поглощения гибридных пленок, приготовленных из золей с различной концентрацией Rh6G , равной $7,5 \cdot 10^{-3}$, $2,0 \cdot 10^{-2}$ и $8,0 \cdot 10^{-2}$ М (спектры измерены сразу после формирования пленок). Из полученных данных следует, что после нанесения на субстрат процесс молекулярной агрегации красителя в мицеллах протомируется быстрым удалением растворителя, что, очевидно, приводит к торможению процесса димеризации и фиксированной локализации молекул Rh6G в структуре гибридных мицелл. Как видно из рисунка, для полученных спектров характерны максимумы при 500 и 535 нм, причем с ростом концентрации красителя последний смещается до 545 нм. Интенсивность полосы при 500 нм, характерной для Н-димеров, с ростом концентрации красителя возрастает. Кроме того, все спектры заметно уширены и, очевидно, представляют собой суперпозицию ряда абсорбционных максимумов. Для более точного отнесения полос в спектрах поглощения мы провели их деконволюцию на кривые Гаусса. Как видно из рисунка, в спектрах можно выделить полосы, максимумы которых характерны для мономеров и димеров [6, 12]. С учетом полученных результатов на основе представлений экситонной теории [13, 14] рассчитаны структурные параметры пространственно упорядоченных агрегатов Rh6G (угол между плоскостями молекул в димере и расстояние между ними). Полученные данные показали, что ориентационный угол между

хромофорными молекулами уменьшается с ростом концентрации в ряду $80,2^\circ$; $79,0^\circ$; $70,5^\circ$ симбатно с увеличением расстояния между их плоскостями — 4,6; 4,7; 5,6 Å. Это может быть результатом как различной локализации димеров в структуре пленки, так и более плотной (в том числе непланарной) их конфигурации в постмицеллярной структуре, что, в свою очередь, будет способствовать эффективности ферстеровского резонансного переноса энергии в системе. Результаты проведенных расчетов находятся в хорошем согласии с выводами работы [8], где высокий выход флуоресценции связан нами с увеличением угла между переходными дипольными моментами агрегированных в сильно искаженные Н-димеры хромофорных молекул.

Флуоресцентные свойства полученных материалов могут быть индикатором геометрии агрегированных молекул красителя в сформированных гибридных пленках. Как видно из рис. 2, *з*, в спектрах флуоресценции для пленок с концентрацией красителя $2,0 \cdot 10^{-2}$ и $8,0 \cdot 10^{-2}$ М (кривые 2, 3) доминирует полоса при 605 нм, относящаяся к димерам, в то время как полоса, характерная для мономера (560 нм), проявляется только для концентрации $7,5 \cdot 10^{-3}$ М. Батохромный сдвиг спектра и выраженное плечо при 660 нм (кривая 3) может свидетельствовать [8] об образовании агрегатов высших порядков или даже кристаллитов Rh6G в структуре пленки.

Таким образом, пленкообразующий золь даже при концентрации ПАВ (P123) на уровне ККМ представляет собой премицеллярный раствор, в котором доминирует мономерная форма Rh6G, в то время как образование димеров Rh6G и высших агрегатов происходит только при формировании пленки на субстрате. Результаты измерений оптических свойств таких систем комбинацией методов стационарной и времяразрешенной абсорбции и флуоресценции [8], подтвержденные ИК фурье-спектроскопией, показали, что геометрия димеров красителя, солюбилизованных в гибридных мицеллах (премицеллярном золе) и мезоструктурной матрице, может быть различна. При использовании метода spin-coating молекулы красителя могут быть ограничены в гидрофобном ядре мицелл, образуя планарные структуры J- и Н-димеров, или могут быть локализованы в этиленоксидных гидрофильных сегментах триблок-кополимера (P123), что может препятствовать завершению агрегации и способствовать образованию димеров, для которых запрещенные оптические переходы экситонных состояний будут разрешены [15]. Как показано нами [8], выход флуоресценции подобных органо-неорганических золь-гель пленок может быть в 36 раз выше по сравнению с растворами.

Обнаруженная нами ранее [7] возможность сосуществования различных форм молекул Rh6G (димер, мономер) в структуре гибридных пленок может быть связана с деагрегацией молекулярных агрегатов в гибридных пленках в присутствии триблоккополимера P123. На рис. 2, *д* приведены спектры флуоресценции пленок, сформированных из растворов с постоянной концентрацией красителя и ККМ 0,1; 1, 2 и 3. Видно, что при концентрации ПАВ ниже ККМ положение максимума в спектрах флуоресценции соответствует димерной полосе. Значительное изменение характера спектров наблюдается при концентрации P123 выше ККМ (сужение и гипсохромный сдвиг до 560 нм), что может быть связано с деагрегацией димеров Rh6G до мономеров и равновесием в системе мономер — мицелла. Дальнейший рост ККМ (до 3), как видно из рисунка (уширение высоко-частотного плеча), приводит к сдвигу равновесия в сторону самоагрегации молекул в димеры или более крупные агрегаты. Поверхностно-активные и агрегационные свойства P123 (агрегационное число, размер гидрофобного ядра, ККМ и т. д.), по сравнению с другими сурфактантами [16], могут изменяться при включении гостевых структур. Уменьшение размеров гидрофобного ядра и недостаток воды в условиях spin-coating для связывания двух молекул красителя в димер приводит к росту концентрации мономеров в мицеллярном растворе и росту интенсивности флуоресценции, что находится в хорошем согласии с моделью трансформации молекул Rh6G в водных растворах, предложенной в работе [10].

Таким образом, показано, что в процессе одностадийного золь-гель синтеза гибридных пленок мицеллярный раствор формируется только при нанесении пленкообразующего золя на субстрат, в то время как абсорбционные спектры исходных зольей характерны для мономерной формы Rh6G. Установление квазистационарного динамического равновесия между молекулами красителя и мицеллами в мицеллярном растворе может быть критичным для формирования гибридных мицелл, приводить к торможению димеризации и стабильной локализации молекул Rh6G в гидрофобном ядре и/или в этиленоксидных гидрофильных сегментах гибридных мицелл, что делает возможным образование непланарных димеров, структура которых обеспечивает установленное ранее увеличение выхода флуоресценции по сравнению с растворами.

Показано, что концентрация P123 в пленкообразующем золе является существенным фактором контроля процессов агрегации-деагрегации при формировании гибридных золь-гель пленок на субстрате, условием, определяющим стабильность оптических характеристик получаемых люминесцентных материалов.

Література

1. Carbonaro C., Orrù F., Ricci P. et al. // *Micropor. and Mesopor. Mater.* — 2016. — **225**. — P. 432—439.
2. Chapman M., Mullen M., Novoa-Ortega E. // *J. Phys. Chem. C.* — 2016. — **120**, N 15. — P. 8289—8297.
3. Telbiz G., Bugaychuk S., Leonenko E. et al. // *Nanoscale Res. Lett.* — 2015. — **10**. — P. 196.
4. Synak A., Kulak L., Rangelowa-Jankowska S. et al. // *Chem. Phys.* — 2011. — **382**. — P. 47—51.
5. Kasha M., Rawls H. R., Ashraf-El-Bayoumi M. // *Pure Appl. Chem.* — 1965. — **11**. — P. 371.
6. Carbonaro C., Ricci P., Grandi S. et al. // *RSC Adv.* — 2012. — **2**. — P. 1905—1912.
7. Леоненко Е. В., Тельбиз Г. М., Богословская А. Б., Манорик П. А. // *Теорет. и эксперим. химия.* — 2014. — **50**, № 6. — С. 354—359. — [Theor. Exp. Chem. — 2015. — **50**, N 6. — P. 358—363 (Engl. Transl.)].
8. Kazakevicius A., Peckus D., Boiko O. et al. // *J. Phys. Chem. C.* — 2015. — **119**. — P. 19126—19133.
9. Innocenzi P., Kozuka H., Yoko T. // *J. Non-Cryst. Solids.* — 1996. — **201**. — P. 26—36.
10. Vogel R., Harvey M., Edwards G. et al. // *Macromolecules.* — 2002. — **35**. — P. 2063—2070.
11. Avnir D., Levy D., Reisfeld R. // *J. Phys. Chem.* — 1984. — **88**. — P. 5956—5959.
12. Malfatti L., Kidchob T., Aiello D. et al. // *J. Phys. Chem. C.* — 2008. — **112**. — P. 16225—16230.
13. Bojarski P., Matczuk A., Bojarski C. et al. // *Chem. Phys.* — 1996. — **210**. — P. 485—499.
14. Antonov L., Gergov G., Petrov V. et al. // *Talanta.* — 1999. — **49**. — P. 99—106.
15. Martinez V., Arbeloa F., Prieto J. // *J. Phys. Chem. B.* — 2005. — **109**. — P. 7443—7450.
16. Khullar P., Singh V., Mahal A. // *J. Phys. Chem. B.* — 2012. — **116**. — P. 11545—11551.

Поступила в редакцию 29 июля 2016 г.

В окончательном варианте 30 ноября 2016 г.

Молекулярна агрегація і деагрегація родаміну 6Ж при формуванні гібридних золь-гель плівок

Є. В. Леоненко¹, Г. М. Тельбиз¹, М. М. Двойненко², П. А. Манорик¹

¹ Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: telbiz@yahoo.com

² Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, просп. Науки, 41, Київ 03028, Україна

Методами електронної та флуоресцентної спектроскопії показано, що агрегація молекул родаміну 6Ж в плівкоутворюючому золі і сформованих на його основі гібридних плівок визначається рівноважною концентрацією барвника і міцеллоутворюючого агента, і, як наслідок, концентрація міцеллоутворюючого агента в плівкоутворюючому золі впливає на оптичні характеристики гібридних золь-гель плівок. Встановлено, що в золі превалюють мономери барвника, в той час як при формуванні плівки можливе утворення непланарних люмінесцентних H-димерів внаслідок просторового обмеження солубілізованих в міцелах молекул барвника.

Ключові слова: агрегація-деагрегація, золь-гель, гібридні плівки, родамін 6Ж, димери, поверхнево-активна речовина, флуоресценція, абсорбційні спектри.

Molecular Aggregation and Disaggregation of Rhodamine 6G at the Formation of Hybrid Sol–Gel Films

E. V. Leonenko¹, G. M. Telbiz¹, M. M. Dvoynenko², P. A. Manoryk¹

¹ L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: telbiz@yahoo.com

² V. E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 41, Kyiv 03028, Ukraine

By means UV-visible and fluorescence spectroscopy shown that the aggregation of the molecules of Rhodamine 6G in a sol and formatted on this base hybrid films is determined by the equilibrium of the dye concentration and the micelle-forming agent, and, as a consequence, the concentration of micelle-forming agent in the film-forming sol may cause difference of the optical performance of hybrid sol-gel films. Established that in the sol the dye monomers is prevails, whereas in a forming film possible the existence of nonplanar fluorescent H-dimers caused by stronger deviation from the planar geometrical arrangement of the sandwich-type dimer.

Key words: aggregation–disaggregation, sol–gel, hybrid films, rhodamine 6G, dimers, surfactant, fluorescence, absorption spectra.