

Р.Т. Кузнецова¹, Т.А. Павич²

Спектрально-люминесцентные свойства лазерных красителей в силикатных гель-матрицах

¹ Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова при ТГУ, Россия

² Институт атомной и молекулярной физики НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

Поступила в редакцию 20.12.2001 г.

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства лазерных красителей: кумарина 102 и диметиламинопроизводного 4-пиридилфенилоксазола в твердотельной матрице на основе тетраэтоксисилана. При сравнении спектральных характеристик жидких и твердотельных образцов обсуждаются особенности взаимодействия органических молекул в основном и возбужденном состояниях с поверхностными силанольными группами пор гель-матриц.

Введение

Более успешное применение перестраиваемых лазеров на основе органических соединений сдерживается в настоящее время некоторыми неудобствами в их эксплуатации, связанными с громоздкостью систем прокачки, флуктуациями потоков жидкости, испарением и пожароопасностью растворителей и т.д. Возможность использования твердотельных лазерно-активных сред (ЛАС) на основе органических соединений делает перестраиваемые лазеры более компактными, безопасными и позволяет ускорить их внедрение в практику.

До недавнего времени эта задача не была решена как из-за невозможности создания полимера лазерной чистоты, так и из-за отсутствия механизма взаимодействия красителей с полимерами, что приводило к более низким по сравнению с растворами эффективностям генерации и особенно ресурсу работы, обусловленному необратимыми фотопревращениями лазерного красителя в полимере [1].

В последнее время достигнуты существенные успехи в создании ЛАС на основе полиметилметакрилата (ПММА) с внедренными в него органическими соединениями. При этом накачка таких матриц с родаминовыми и феналеминовыми красителями в их длинноволновую полосу поглощения (2-я гармоника Nd:YAG-лазера и лазера на парах меди) позволяет получать КПД и ресурс близкими к этим характеристикам в растворах [2–4]. Тем не менее при возбуждении полимерных ЛАС ХеСl-лазером, являющимся универсальным источником для большинства органических соединений, излучающих в ближней УФ- и видимой сине-зеленой областях, возникают проблемы, затрудняющие их применение. В частности, собственное поглощение ПММА начинается с 350 нм, т.е. часть излучения накачки теряется на нагревание матрицы, что неизбежно снижает КПД генерации и стойкость матрицы. Второй существенной проблемой является наличие остаточных количеств фотоинициаторов полиме-

ризации ПММА радикального типа, что может ухудшать генерационные свойства полимерных ЛАС при УФ-возбуждении.

В отличие от этого золь-гель-метод получения твердотельных матриц не связан с радикальными фотоинициаторами, а их собственное поглощение начинается, как правило, на длине волны менее 250 нм, поэтому такие матрицы являются перспективными для использования их в качестве основы ЛАС.

В связи с этим в работе изучены спектрально-люминесцентные свойства двух лазерных красителей, внедренных в тетраэтоксисилановую (ТЭОС) гель-матрицу: кумарина 102 (К 102) и диметиламинопроизводного 4-пиридилфенилоксазола ($4\text{PyPON}(\text{CH}_3)_2$), генерирующих излучение в этанольных растворах при возбуждении их излучением ХеСl-лазера [5, 6].

Объекты и методы исследования

Силикатная неорганическая и наполненная лазерными красителями гель-матрица была приготовлена золь-гель-методом, подробно описанным в [7]. Реакционная смесь содержала тетраэтоксисилан $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ в водно-этанольной смеси в молярном соотношении 1:4:4 с добавлением незначительного количества неорганической кислоты (HCl), ускоряющей гидролиз. Молекулы красителя вводились в эту смесь, прошедшую стадию гидролиза, в виде этанольного раствора. На последней стадии полимеризации образовывались твердые гель-матрицы, которые высушивались в темноте на воздухе при комнатной температуре. При этом молекулы красителя оказывались в микропорах полимерного каркаса $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$, поверхность которых покрыта группами $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{H}$.

В качестве лазерных красителей использован К 102, этанольный раствор которого генерирует в области 477 нм с КПД до 33% при накачке ХеСl-лазером [5] и $4\text{PyPON}(\text{CH}_3)_2$, для которого в полярных растворителях наблюдаются аномальный стоксов сдвиг и

уменьшение квантового выхода флуоресценции за счет образования неплоской ТИСТ конформации в возбужденном состоянии. Генерация $4\text{PuPON}(\text{CH}_3)_2$ получена как в гексане, так и в этаноле, в обоих случаях в пределах полосы флуоресценции: 418 и 590 нм соответственно [6].

Спектры поглощения твердотельных образцов измерены на спектрофотометре «Specord M40», флуоресценции – на спектрофлуориметре «Hitachi 850» на разных стадиях сушки: через 10, 30, 90 и 200 сут.

Результаты

На рис. 1 и 2 представлены спектры поглощения и флуоресценции К 102 в золь-гель-матрице и растворах

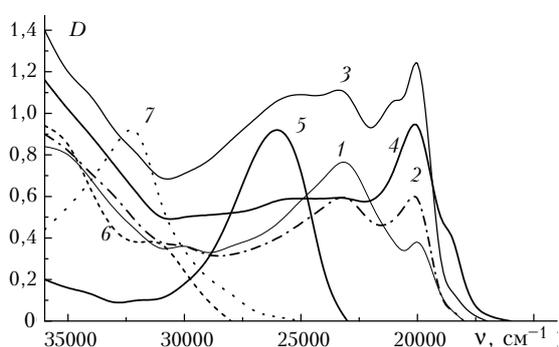


Рис. 1. Спектры поглощения К 102 в гель-матрице – 1–4; в этаноле (нейтральная форма) – 5; в этаноле +40% H_2SO_4 (катион по аминогруппе) – 6; в этаноле +90% H_2SO_4 (диканион) – 7; 1 – 10, 2 – 30, 3 – 90, 4 – 200 сут сушки в темноте. $l = 0,15$ см – 1, 2, 4; $l = 0,4$ см – 3

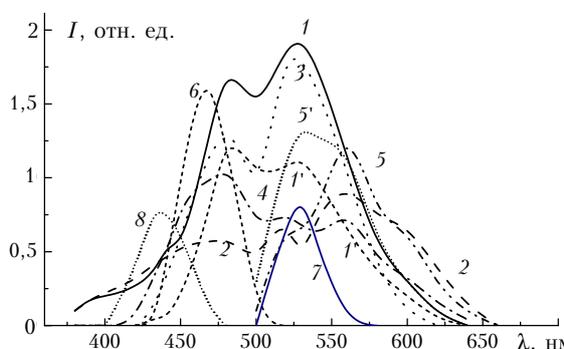


Рис. 2. Спектры флуоресценции К 102 в гель-матрице – 1–5; этаноле (нейтральная форма) – 6; этаноле +5% H_2SO_4 (катион по карбонильной группе) – 7; этанол +90% H_2SO_4 (диканион) – 8; $\lambda_{\text{возб}} = 308$ нм – 1, 2, 6–8; 400 нм – 1', 3, 4; 500 нм – 5', 5. Время сушки: 10 – 1', 1, 5'; 90 – 3; 200 сут – 2, 4, 5

разной кислотности. На рис. 1 видно, что сразу после приготовления (10 сут сушки) спектры поглощения и флуоресценции К 102 в гель-матрице отличаются от спектров водных и этанольных растворов (кривые 1 и 5). Вместо длинноволновой полосы поглощения с максимумом в области 26000 см^{-1} (385 нм) в этаноле, которой соответствует интенсивная флуоресценция с максимумом на 475 нм (рис. 2, кривая 6), в гель-матрице длинноволновое поглощение имеет максимумы в области 23000 см^{-1} (435 нм) и 20000 см^{-1} (500 нм). По

мере увеличения срока сушки интенсивность в этих полосах перераспределяется в пользу длинноволновой (сравнить кривые 1–4 на рис. 1). Кроме этого, в области $25000\text{--}26000\text{ см}^{-1}$ возникает максимум, отсутствовавший в свежеприготовленных матрицах (кривые 3 и 4 на рис. 1). В коротковолновой области с увеличением срока сушки увеличивается поглощение в области $30000\text{--}32000\text{ см}^{-1}$. В последнем образце, хранящемся 200 сут, в области 18500 см^{-1} (540 нм), образуется еще одна полоса поглощения, при возбуждении в которую наблюдается флуоресценция в области 600 нм (см. рис. 2).

Спектры флуоресценции свежеприготовленных гель-образцов К 102 при коротковолновом возбуждении ($\lambda_{\text{возб}} = 308\text{ нм}$, 32470 см^{-1}) имеют 3 явные полосы: $\lambda_{\text{макс}} = 390, 480,$ и 530 нм , при этом наиболее интенсивной является длинноволновая полоса (кривая 1 на рис. 2). При возбуждении этого образца в основную полосу поглощения ($\lambda_{\text{возб}} = 400\text{ нм}$, 25000 см^{-1}) наиболее интенсивной является флуоресценция в области 480 нм (кривая 1'), а при возбуждении в длинноволновый максимум ($\lambda_{\text{возб}} = 500\text{ нм}$) наряду с полосой на 530 нм виден перегиб в области 560 нм (кривая 5'). С увеличением продолжительности сушки эта полоса становится преобладающей как при длинноволновом, так и при коротковолновом возбуждении (кривые 2 и 5 на рис. 2).

Наши предыдущие исследования показали, что молекула К 102 в протонодонорных растворителях (этанол с добавками минеральных кислот) может существовать в нейтральной и ионной формах [5, 8]. Такие формы образуются в результате присоединения протонов, находящихся в сольватной оболочке молекулы, протоноакцепторными центрами: атомом азота аминогруппы, атомом кислорода карбонильной группы либо обеими группами сразу в зависимости от электронного состояния молекулы и состояния сольватной оболочки (кривые 5–7 на рис. 1 и 6–8 на рис. 2).

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что некоторые из полос поглощения и излучения К 102 в силикатной гель-матрице совпадают со спектральными характеристиками ионных форм, другие испытывают длинноволновый сдвиг, а также возникают новые, отсутствовавшие в спектре поглощения растворов.

В спектре поглощения $4\text{PuPON}(\text{CH}_3)_2$ в ТЭОС матрице наблюдается широкая полоса в области 29000 см^{-1} с «плечом» на 26000 см^{-1} (кривая 1 на рис. 3) и полоса с максимумом в области 36000 см^{-1} , что качественно напоминает спектр поглощения $4\text{PuPON}(\text{CH}_3)_2$ в нейтральной воде (сравнить кривые 1 и 3 на рис. 3). С увеличением продолжительности сушки изменения в спектре поглощения менее существенны, чем в случае К 102 (рис. 1 и 3). Спектр флуоресценции $4\text{PuPON}(\text{CH}_3)_2$ в гель-матрице так же, как и К 102, существенно зависит от срока сушки и $\lambda_{\text{возб}}$: сразу после приготовления (10 сут сушки) его спектр флуоресценции близок к спектру $4\text{PuPON}(\text{CH}_3)_2$ в нейтральной воде (кривые 1 и 8 на рис. 4). При возбуждении этого же образца в области длинноволнового крыла полосы поглощения (кривая 1 на рис. 3)

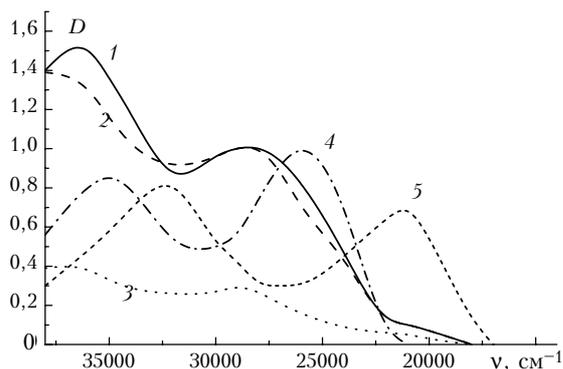


Рис. 3. Спектры поглощения $4RuPON(CH_3)_2$ в гель-матрице через 10 – 1 и 90 сут сушки – 2; в воде – 3; в этаноле – 4; в этаноле +5% H_2SO_4 (катион) – 5; $l = 0,15$ см – 1, 2; 1 см – 3–5

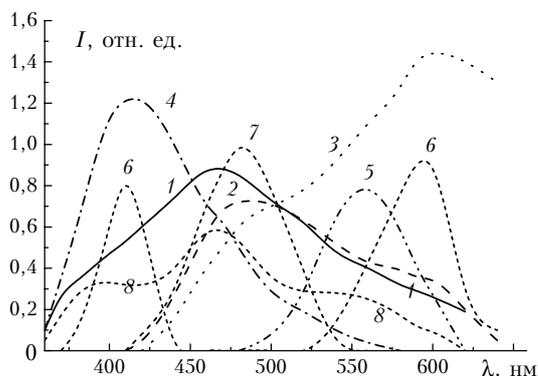


Рис. 4. Спектры флуоресценции $4RuPON(CH_3)_2$ в гель-матрице через 10 – 1, 3; 90 – 4 и 200 сут сушки – 2; в этаноле – 5; в этаноле +5% H_2SO_4 – замороженный твердый раствор (катион) – 6; в этаноле +80% H_2SO_4 (дикатион) – 7; в воде – 8; $\lambda_{возб} = 330$ нм – 1, 2, 4–8; 400 нм – 3

максимум флуоресценции смещается в область 590 и 480 нм (кривая 3 на рис. 4). С увеличением длительности сушки до 90 сут максимум флуоресценции смещается на 410 нм, что совпадает с флуоресценцией катиона по аминогруппе (рис. 4, кривые 4 и 6). После 200 сут сушки преобладает флуоресценция с $\lambda_{\text{макс}} = 480$ нм (совпадает с флуоресценцией дикатиона), при этом все еще наблюдается излучение в области 590 нм, соответствующее излучению катиона по атому азота пиридинового цикла (кривые 2, 6, 7 на рис. 4).

Таким образом, для данной молекулы в золь-гель-матрице так же, как для К 102, наблюдается проявление нейтральных и ионных форм в спектрах поглощения и излучения.

Обсуждение результатов

Анализ приведенных результатов показывает, что молекулы лазерных красителей в силикатных гель-матрицах находятся в неоднородном окружении, что выражается в одновременном существовании нескольких форм.

В процессе гидролиза ТЭОС, последующей полимеризации и сушки гель-матриц образуется пористый твердый силикатный каркас. Поверхность пор покрыта силанольными $\equiv Si-O-H$ группами, число которых

определяется значением рН первоначального раствора и температурой сушки гель-матрицы: при $pH > 7$ и повышенной температуре возрастает число силанольных групп по отношению к силанольным [9]. Изначально поры содержат остаточный объем органических растворителей реакционной смеси (в основном, водно-этанольная среда), которые на последующих стадиях сушки должны испаряться [7, 9].

В связи с этим полученные результаты интерпретируются следующим образом: на первой стадии сушки твердой гель-матрицы молекулы $4RuPON(CH_3)_2$ находятся, в основном, в водно-этанольной среде микрорпор (см. рис. 3 и 4). По мере испарения растворителя и уменьшения размеров пор молекула красителя начинает взаимодействовать с $-OH$ -группами матрицы по наиболее протонакцепторным центрам: атомам азота аминогруппы (катион с $\lambda_{\text{фл}} = 410$ нм, кривые 4 и 6 на рис. 4) и пиридинового цикла (катион с $\lambda_{\text{фл}} = 590$ нм, кривые 3 и 6 на рис. 4). При дальнейшей сушке молекула красителя взаимодействует с протонами силанольной $\equiv Si-O-H$ матрицы обоими протонакцепторными центрами, в результате чего преимущественно образуется дикатион, флуоресцирующий в области 480 нм [6] (рис. 4, кривые 2 и 7).

В случае К 102 наблюдается аналогичная картина с образованием катионных и дикатионных форм, характерных для подкисленных растворов (см. рис. 1 и 2). Однако картина осложняется тем, что в подкисленном растворе карбонильная группа К 102 протонируется только в возбужденном состоянии (катион с $\lambda_{\text{фл}} = 530$ нм, кривая 7 на рис. 2), в то время как в основном состоянии в растворе более протонакцепторным центром является азот аминогруппы [8]. В ТЭОС гель-матрице уже на первом этапе сушки в спектрах поглощения помимо сдвинутой в длинноволновую область основной полосы поглощения существует новая длинноволновая полоса ($\lambda_{\text{макс}} = 500$ нм, 20000 см^{-1}). Ее интенсивность увеличивается с увеличением продолжительности сушки на фоне уменьшения интенсивности полосы в области 23000 см^{-1} (см. рис. 1). Возбуждение в эту полосу дает флуоресценцию с максимумом на 530 и 560 нм с последующим ростом последней при увеличении длительности сушки (кривые 5 и 5' на рис. 2). Это позволяет предположить, что силанольная группа ТЭОС гель-матриц взаимодействует с карбонильной группой К 102 с переносом на нее протона не только в возбужденном состоянии, но и в основном, в результате чего образуется полоса на 20000 см^{-1} . Другой особенностью гель-матрицы является то, что в этом случае наблюдается еще и слабая флуоресценция катиона К 102 по аминогруппе ($\lambda_{\text{макс}} \cong 390$ нм) в отличие от подкисленного раствора, в котором такой катион не флуоресцирует из-за переноса протона от аминогруппы на карбонильную через сольватную оболочку [8].

Мы полагаем, что наноразмерные поры гель-матрицы могут способствовать образованию ассоциатов К 102, которым принадлежат более длинноволновые спектры [10, 11] (в данном случае 23000 см^{-1} для нейтральной формы в поглощении и 560 нм для катионной

– в излучении). При длительной сушке уменьшаются размеры пор и увеличивается взаимодействие с матрицей, что сдвигает равновесие в сторону ионных форм как мономеров, так и ассоциатов К 102. Полоса поглощения в области 18500 см^{-1} и соответствующая ей флуоресценция на 600 нм , образующиеся при длительной сушке, могут быть связаны с образованием нового продукта взаимодействия с гель-матрицей, для чего необходимо изучение фотопревращений в твердых образцах.

Заклучение

Итак, исследования показали, что данный способ внедрения лазерных красителей в силикатную гель-матрицу приводит к одновременному существованию молекул как в нейтральной, так и в ионных формах, что согласуется с результатами, приведенными в [7] для молекул порфина. На первых стадиях сушки молекулы красителя в большей степени взаимодействуют с растворителем, оставшимся в порах. По мере его испарения на первый план выходит взаимодействие протоноакцепторных центров с протонами силанольной матрицы.

Положительно то, что гель-матрица существенно расширяет спектр излучения, и это благоприятно для получения широкой области перестройки. Однако возбуждение в таком образце «размазывается» по разным формам, при этом повышается тушение при передаче энергии от одной формы к другой и уменьшается вероятность создания инверсии при накачке таких элементов. Кроме того, в [5] показано, что катионные формы аминокумаринов менее фотостабильны по сравнению с нейтральными, что также неблагоприятно для ЛАС.

На основании анализа полученных результатов и литературных данных можно сделать вывод, что предложенный способ введения красителя в гель-матрицу позволяет получать широкий спектр излучения за счет ионных, нейтральных и ассоциированных форм молекул и определять пути создания ЛАС на основе гель-матриц.

1. Барашков Н.Н., Ярославцев В.Т., Муравьева Т.М., Бермас Т.Б. Спектрально-люминесцентные, фотохимические и генерационные свойства полиметилметакрилата

и эпоксиполимеров, модифицированных лазерными красителями // Ж. прикл. спектроскопии. 1993. Т. 58. № 3–4. С. 386–393.

2. Кравченко Я.В., Маненков А.А., Матюшин Г.А. Высокоэффективные полимерные лазеры на красителях ксантенового ряда // Квант. электрон. 1996. Т. 23. № 12. С. 1075–1076.
3. Долотов С.М., Колдунов М.Ф., Маненков А.А., Роскова Г.П., Ситников Н.М., Хапланова Н.Е., Цехомская Т.С. Композиционный материал для лазерных элементов на основе полимерного состава и микропористого стекла // Квант. электрон. 1992. Т. 19. № 11. С. 1134–1135.
4. Копылова Т.Н., Майер Г.В., Резниченко А.В., Солдатов А.Н., Евтушенко Г.С., Самсонова Л.Г., Светличный В.А., Суханов В.Б., Долотов С.М., Пономаренко Е.П., Шиянов Д.В., Шапошников А.А., Тельминов Е.Н., Кузнецова Р.Т. Генерация излучения в УФ и видимой областях спектра при накачке красителей в полимерных матрицах // Квант. электрон. 2000. Т. 30. № 5. С. 387–392.
5. Кузнецова Р.Т., Фофонова Р.М., Копылова Т.Н., Тельминов Е.Н., Беспалова Л.Г. Фотостабильность лазерно-активных сред на основе кумарина 102 // Квант. электрон. 1989. Т. 16. № 5. С. 993–996.
6. Бреусова Е.Г., Кузнецова Р.Т., Майер Г.В. Влияние заместителя в фенильном цикле на генерационные свойства замещенных пиридилфенилоксазола // Оптика атмосф. и океана. 1999. Т. 12. № 11. С. 1041–1044.
7. Арабей С.А., Павич Т.А., Соловьев К.Н. Влияние условий золь-гель синтеза на спектры поглощения и флуоресценции молекул порфина в силикатных матрицах // Ж. прикл. спектроскопии. 2001. Т. 68. № 1. С. 51–55.
8. Кузнецова Р.Т., Соколова И.В., Фофонова Р.М., Беспалова Л.Г., Хочкина О.И. Спектроскопическое исследование протолитических форм кумарина 102 // Ж. физ. химии. 1989. Т. 63. № 3. С. 747–752.
9. Петровский Г.Т., Шашкин В.С., Яхкинд А.К. Основные направления золь-гель синтеза стеклообразных материалов для оптики из коллоидных форм кремнезема // Физ. и химия стекла. 1997. Т. 23. № 1. С. 43–54.
10. Соловьев А.Н., Южаков В.И. Влияние комплексообразования на спектрально-люминесцентные характеристики растворов аминокумаринов // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1990. Т. 54. № 3. С. 513–517.
11. Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Соколова И.В., Самсонова Л.Г., Фофонова Р.М., Лобода Л.И., Дегтяренко К.М. Концентрационная зависимость фотопревращения аминокумаринов // Оптика атмосф. и океана. 1993. Т. 6. № 3. С. 291–296.

R.T. Kuznetsova, T.A. Pavich. Spectral-luminescent properties of laser dyes in silica gel-matrix.

The spectral-luminescent properties of laser dyes: coumarin 102 and dimethylaminosubstituted of 4-pyridylphenyloxazole in solid matrix on the base of tetraethoxysilane were studied.

The peculiarities of interaction of the organic molecules with silanol groups of gel-matrix in the ground and excited states are discussed comparing spectral characteristics of solid and liquid samples.