

Р.Т. Кузнецова¹, Ю.А. Манекина¹, Е.Н. Тельминов¹, Г.В. Майер¹,
С.М. Арабей², Т.А. Павич,² К.Н. Соловьев²

Спектроскопические, генерационные и фотохимические характеристики органических молекул в силикатных гель-матрицах

¹ Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова
при Томском государственном университете, Россия

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

Поступила в редакцию 24.10.2005 г.

Изучены спектрально-люминесцентные, эмиссионные и фотохимические характеристики некоторых лазерных красителей: производных родамина, оксазола, феналемина и бензонитрила, внедренных в силикатные неорганические и гибридные (органонеорганические) гель-матрицы разного состава и формы, при возбуждении низкоинтенсивным ламповым и лазерным излучением разных длин волн и интенсивности. Показано, что оптические свойства тонких силикатных гель-пленок (< 1 мкм), легированных органическими молекулами, имеют некоторые особенности по сравнению с объемными гель-матрицами. Определены эффективность генерации и спектральные характеристики твердотельных гель-систем с красителями в зависимости от интенсивности возбуждения и поглощенной энергии накачки, а также их фотостабильность. Показано, что молекулярная и лазерная фотостабильность красителей в гель-системах, как правило, выше, чем в этанольных растворах. Наблюдается перенос протона от твердотельных матриц к протоноакцепторным центрам некоторых красителей в основном и возбужденном состояниях. Обсуждаются причины изменения спектроскопических характеристик молекул в гель-системах при лазерном возбуждении.

Введение

Разработка современных наукоемких технологий основана на широком использовании перестраиваемых лазеров, наилучшие характеристики которых получены на растворах органических молекул [1]. Однако их применение сдерживается сложностью управления, громоздкостью, пожаро- и взрывоопасностью при эксплуатации. Более широкое применение перестраиваемых лазеров на красителях, излучение которых перекрывает практически весь видимый и ближний УФ-диапазоны спектра и удовлетворяет многим задачам оптоэлектроники, требует их совершенствования, связанного прежде всего с созданием мини- и микролазерных систем, упрощением системы возбуждения и т.п. Это стимулирует исследования, связанные с созданием твердотельных активных элементов перестраиваемых лазеров как на основе люминесцирующих полимеров, так и полимерных органических, например полиметилметакрилатных (ПММА), и неорганических, например силикатных, матриц с внедренными в них органическими молекулами.

Преимущество силикатных матриц на основе тетраэтоксилана (ТЭОС) и винилтриэтоксилана (ВТЭОС) перед матрицами на основе ПММА обусловлено более высокой лазерной стойкостью таких материалов — они выдерживают лазерное излучение до 350 МВт/см² без разрушения поверхности, а так-

же прозрачностью в УФ-области до 250 нм, что позволяет использовать для возбуждения красителей в таких матрицах излучение ХеСl-лазера ($\lambda_r = 308$ нм) — наиболее универсального источника для накачки красителей [2].

Весьма актуальной становится проблема возбуждения электролюминесценции в твердотельных тонкопленочных структурах с участием органических люминофоров для создания светоизлучающих устройств, поскольку их явное преимущество над неорганическими люминофорами неоспоримо: более высокая эффективность излучения и широкополосная люминесценция в видимой и УФ-области спектра [3]. Очень привлекательной является проблема получения широкополосного вынужденного излучения при непосредственном электрическом возбуждении тонкопленочных излучающих слоев, при экспериментальном решении которой на данном этапе возникли затруднения [4]. Поэтому целесообразно исследовать вначале особенности спонтанного и вынужденного излучения тонкопленочных слоев при оптическом возбуждении. Очень важную роль при практическом использовании светоизлучающих сред играют фотопревращения органических молекул под мощным оптическим возбуждением, поскольку они зависят от взаимодействия возбужденных молекул и определяют ресурс работы таких сред.

Цель данной работы заключается в изучении стационарных и наведенных спектров поглощения,

спектров флуоресценции ряда органических молекул, внедренных в силикатные гель-матрицы и тонкие ($t \leq 1$ мкм) гель-пленки на их основе, в получении вынужденного излучения твердотельных образцов при возбуждении лазерами в УФ- и видимой областях спектра, а также в определении характеристик молекулярной и генерационной фотостабильности этих молекул в гель-системах в зависимости от состава матрицы и ее геометрической формы.

Объекты и методы исследования

Выбор органических красителей, структурные формулы которых представлены на рис. 1, для внедрения в силикатные гель-системы обусловлен прежде всего тем, что все они были изучены нами в растворах, большинство из них генерирует излучение в УФ- и видимой областях спектра [5].

Кроме того, 4-диметиламинобензонитрил (ДМАБН) (рис. 1), являющийся модельной молекулой для изучения межмолекулярных взаимодействий (ММВ), также был изучен нами в растворах и используется в данном случае для исследования механизма взаимодействия органических молекул с гель-матрицей.

Метод приготовления гель-матриц и гель-пленок и внедрения в них органических молекул подробно

описан в [2]. Дополнением в данной работе является то, что в некоторых случаях в исходную смесь добавлялся формамид, что в итоге повышало качество матриц, предотвращало их растрескивание, при этом отпадала необходимость дальнейшей механической обработки граней образца. После полимеризации золь-раствора, помещенного в прямоугольную кювету размерами $1 \times 1 \times 3$ см, получался окрашенный твердотельный образец в виде параллелепипеда размерами $\approx 0,5 \div 0,6 \times 0,5 \div 0,6 \times 1,5 \div 1,4$ см. Таким образом, после сушки образцов объем уменьшался в $5,5 \div 8,5$ раза в зависимости от соотношения компонентов в составе гель-матрицы. Толщина гель-пленок измерялась с помощью микроинтерферометра Линника (МИИ-4), двойного микроскопа МИС-11 и эллипсометра ЛЭФ-3М1. При этом толщина однослойной пленки изменялась в пределах $0,15-0,3$; $0,3-0,7$ мкм для 2-слойной и $0,8-1,1$ мкм для 3-слойной, что также зависело от состава, т.е. вязкости золь-раствора, из которого готовились пленки.

Стационарные спектры поглощения и флуоресценции измерялись с помощью спектрофотометра «Specord M40», спектрофлуориметра Hitachi-850 и спектрометра CM2203 («Solar», Беларусь). Спектры наведенного короткоживущего поглощения некоторых образцов измерялись на оригинальной

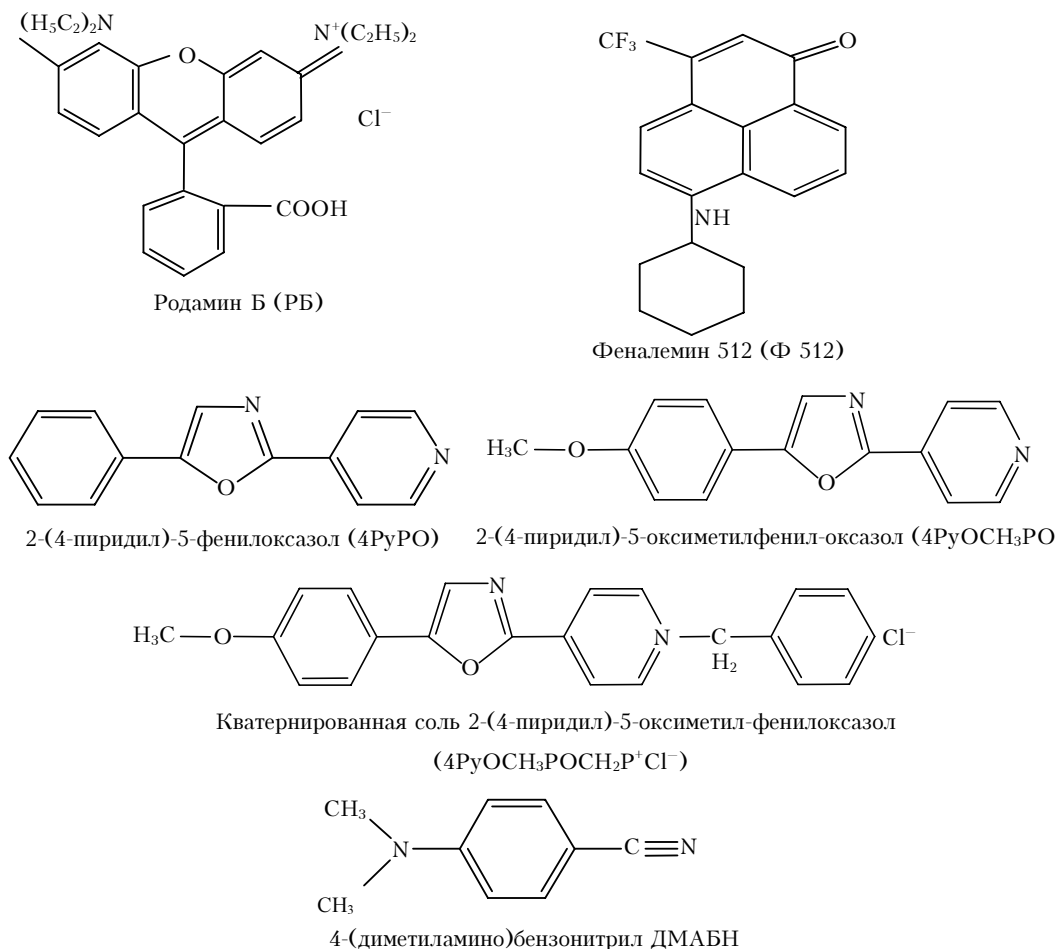


Рис. 1. Структурные формулы и обозначения исследованных соединений

установке лазерного фотолиза, подробно описанной в [6]. В качестве источников возбуждения использовались XeCl-лазер ($\lambda_r = 308$ нм, $\tau_{1/2} = 10$ нс; E_r до 40 мДж/имп) и 2-я гармоника Nd:YAG-лазера ($\lambda_r = 532$ нм, $\tau_{1/2} = 15$ нс; E_r до 120 мДж/имп). Для измерения энергетических характеристик возбуждения и излучения использовались измерители оптической мощности: ИМО-2Н, КТП-2, Gentec-E. Спектроскопические характеристики излучения определялись за 1 имп лазерным спектрометром «Real» (аппаратная функция уширения спектров генерации $\Delta\lambda = 5$ нм, на рис. 3, 4, 6, 7 приведены неисправленные спектры). Как правило, регистрация спектров генерации осуществлялась при разном положении световода относительно образца, поэтому значение интенсивности разных спектров на рисунках сравнивать не следует.

Генерация вынужденного излучения красителей в объемных гель-матрицах возбуждалась в поперечном варианте в резонаторе длиной 1–3 см, образованном глухим зеркалом и гранью твердотельного образца. При этом возбуждающее излучение фокусировалось в полосу $\approx 0,5 \times 0,05$ см, что определялось размерами образцов и не удовлетворяло оптимальным условиям возбуждения для достижения максимальной эффективности генерации в каждом конкретном случае. В случае тонких пленок резонатор отсутствовал, т.е. генерация вынужденного излучения осуществлялась за счет однопроходного усиления в возбужденном объеме $V \approx 0,05 \times 1,5 \times 10^{-4}$ см по методу «бегущей волны» (travelling wave lasing [7]).

Спектроскопический метод определения характеристик фотостабильности был разработан нами для растворов [5] и модифицирован в данном случае для твердых образцов. Определялась молекулярная фотостабильность (квантовый выход фотопревращений) и генерационная (суммарная удельная энергия возбуждения, поглощаемая возбуждаемым объемом до тех пор, пока начальная эффективность генерации не уменьшалась до определенной величины: P_{50} — до 50%; P_{80} — до 80%).

Особенность измерения этих характеристик в гель-матрицах заключается в том, что необходимо знание концентрации красителя и возбуждаемого объема в твердотельных образцах. Используемый нами подход для оценки концентрации красителя в пленках приводит к максимально возможному при этом значению квантового выхода фотопревращений, ошибка метода составляет 10%. Определение удельной энергии возбуждения $E_{\text{полг}}$ в случае тонких пленок проводилось с достаточной точностью:

$$E_{\text{полг}}^{\text{имп}} = (E_{\text{пад}} - E_{\text{пр}}/T_{\text{полг}})/V_{\text{возб}},$$

где $E_{\text{пад}}$ и $E_{\text{пр}}$ — падающая и прошедшая энергия накачки в импульсе; $T_{\text{полг}}$ — пропускание чистой подложки на длине волны возбуждения; $V_{\text{возб}} = \epsilon_{\text{пл}} S_{\text{нак}}$, при этом ошибка не превышает 10%. В случае объемных гель-матриц $V_{\text{возб}} = \epsilon_{\text{пр}} S_{\text{нак}}$, где $\epsilon_{\text{пр}}$ — глубина проникновения возбуждающего излучения — оценивалась по величине 100-кратного ослабления возбуждающего излучения за счет насыщения при поглощении, т.е. $T = I/I_0 = 0,01$, где I , I_0 — интен-

сивность ослабленного и падающего излучения, при условии, что поглощение генерирующих молекул из возбужденных состояний на длине волны возбуждения существенно меньше, чем из основного. Тогда

$$\epsilon_{\text{пр}} = -\lg(I/I_0)/C\epsilon,$$

где C — концентрация молекул в гель-матрице; ϵ — десятичный молярный коэффициент поглощения или коэффициент экстинкции на $\lambda_{\text{возб}}$. Оценка для Ф512, например, при $W_{\text{возб}} \approx 40$ МВт/см², где $W_{\text{возб}}$ — плотность мощности накачки, дает значение $\epsilon_{\text{пр}} \approx 0,01 \pm 0,007$ см, что близко к значению $\epsilon_{\text{пр}}$, оцененному из размеров площади генерации красителя при поперечном варианте возбуждения. В последующих экспериментах значение $\epsilon_{\text{пр}}$ красителя определялось по размеру площади генерации на выходе из образца.

Ошибка в оценке таким образом возбуждаемого объема достаточно высока, примерно 25%, что приводит к ошибке в оценке генерационной фотостабильности для объемных гель-матриц P_{50} и $P_{80} \approx 30\%$.

Результаты и обсуждения

В табл. 1–3 приведены результаты изучения спектрально-люминесцентных и генерационных свойств, а также характеристик фотостабильности для лазерных красителей в твердотельных объемных гель-матрицах и тонких гель-пленках в сравнении с растворами соответствующих соединений.

Из таблиц следует, что спектрально-люминесцентные характеристики красителей незначительно изменяются при переходе из раствора в матрицу, и более существенно — при модификации матрицы, как по составу, так и по геометрической форме: объемная матрица и тонкая пленка.

Кроме того, из величины оптической плотности красителя в тонких пленках при условии, что коэффициент экстинкции не изменяется при переходе из раствора в гель-пленку, следует, что увеличение концентрации (за счет уменьшения объема в процессе синтеза гель-матрицы) красителя в случае образования гель-пленки с $\epsilon_{\text{пл}} \leq 1$ мкм существенно выше (в 20–40 раз), чем в случае объемных гель-образцов (примерно в 5–8 раз). Такие факты отмечены и в других работах, где обсуждаются оптические характеристики органических молекул в тонких пленках [8–10]. Эти факты объясняются либо увеличением объема пор, где находится краситель, в тонких пленках по сравнению с объемными матрицами [9], либо увеличением отражения при аномальном изменении показателя преломления в полосе поглощения красителя, что приводит к кажущемуся увеличению оптической плотности тонких пленок, когда толщина соизмерима с длиной волны падающего излучения [10]. Причины таких изменений до сих пор обсуждаются и требуют дальнейшего изучения. В связи с этим крайне важны исследования, связанные с изучением особенностей взаимодействия органических молекул с твердотельной матрицей.

С этой целью были изучены спектрально-люминесцентные характеристики модельной молекулы

Таблица 1

Спектрально-люминесцентные, генерационные характеристики и фотостабильность производных оксазола, внедренных в силикатные гель-матрицы и гель-пленки, при возбуждении излучением ХеСl-лазера

Среда	$\lambda_{\text{погл}}^{\text{полл}}, \text{нм}$	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{фл}}, \text{нм}$	$W_{\text{возб}}, \text{МВт/см}^2$	$\lambda_{\text{изл}}^{\text{изл}}, \text{нм}$	$\Delta\lambda^{\text{изл}}, \text{нм}$	$\Phi_{\text{фот}}$	$P_{50,80}, \text{кДж/см}^3$
4RuPO, этанол	330	390	30	398	2	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$P_{50} = 0,16$
4RuPO, этанол + HCl	380	460	30	500	2		
4RuPO, ТЭОС, матрица		470	30	504	58		
4RuPO, ТЭОС, гель-пленка, 2 слоя	330+380	465	2 45	465 465	75 74	10^{-2}	
4RuOCH ₃ PO, этанол			30	448	2	$3 \cdot 10^{-3}$	$P_{80} = 0,012$
4RuOCH ₃ PO, ТЭОС, матрица		520+570	30	579	2		$P_{80} = 0,6$ $P_{50} = 1,6$
4RuOCH ₃ PO, ТЭОС, гель-пленка, 2 слоя	340+420	535+570	2 30	545 530+550	90 104	$3 \cdot 10^{-3}$ $3 \cdot 4 \cdot 10^{-3}$	
4RuOCH ₃ PO, ТЭОС + ВТЭОС, гель-пленка, 2 слоя	340+420	450+530	45	450+530	118		
4RuOCH ₃ POCH ₂ P ⁺ Cl ⁻ , ТЭОС + ВТЭОС, гель-пленка, 3 слоя	422	545	2 20	545 547	90 2	$2,3 \cdot 10^{-3}$ $8 \cdot 10^{-5}$	$P_{50} = 64$

Таблица 2

Спектрально-люминесцентные, генерационные характеристики и фотостабильность Ф512, внедренного в силикатные гель-матрицы и гель-пленки, при УФ- и видимом лазерном возбуждении

Среда, $\lambda_{\text{возб}}, \text{нм}$	$\lambda_{\text{погл}}^{\text{полл}}, \text{нм}$	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{фл}}, \text{нм}$	$W_{\text{возб}}, \text{МВт/см}^2$	$\lambda_{\text{изл}}^{\text{изл}}, \text{нм}$	$\Delta\lambda^{\text{изл}}, \text{нм}$	$\Phi_{\text{фот}}$ ген. (фл)	$P_{50,80}, \text{кДж/см}^3$
Ф512, этанол, 308	562	602	40	620	3	$3 \cdot 10^{-3}$	$P_{80} = 0,2$
Ф512, этанол + 0,5% HCl, 308	513	592					
Ф512, ТЭОС + ВТЭОС, гель-пленка, 2 слоя, 308		575	3 7 40	620 618 616	56 4 5	$2 \cdot 10^{-3}$ $5 \cdot 10^{-4}$	$P_{80} = 1,2$ $P_{50} \geq 2,8$
Ф512, ТЭОС + ВТЭОС-гель-пленка, 2 слоя, 532		575	5 20 40 80	603 602 601 601	2 4,5 4,5 9	$1,5 \cdot 10^{-4}$	
Ф512, ВТЭОС-гель-пленка, 2 слоя, 308		540+566	7 15	636 637	2 2	$5 \cdot 10^{-4}$	$P_{50} = 0,8$
Ф512, ТЭОС-матрица, 532			20 80 150	620 620 620	58 58 55		
Ф512, ТЭОС + ВТЭОС-матрица, 532			625	140	620	2	

Таблица 3

Спектрально-люминесцентные, генерационные характеристики и фотостабильность РБ, внедренного в силикатные гель-матрицы и гель-пленки, при УФ- и видимом лазерном возбуждении

Среда, $\lambda_{\text{возб}}, \text{нм}$	$\lambda_{\text{погл}}^{\text{полл}}, \text{нм}$	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{фл}}, \text{нм}$	$W_{\text{возб}}, \text{МВт/см}^2$	$\lambda_{\text{изл}}^{\text{изл}}, \text{нм}$	$\Delta\lambda^{\text{изл}}, \text{нм}$	$\Phi_{\text{фот}}$	$P_{50,80}, \text{кДж/см}^3$
РБ, этанол, 532	550	580	20	598	1	10^{-5}	$P_{50}^{(308)} = 0,1$ $P_{80}^{(532)} \gg 0,085$
РБ, ТЭОС-матрица, 308		640	5 10 20 40	629 628 627 626	1 1 1 3		$P_{50} = 1,8$ $P_{50} = 1,5$
РБ, ТЭОС-матрица, 532		640	20 40 60 100 150	627 626 626 626 626	3 4 5 7		$P_{80} > 112$
РБ, ТЭОС + ВТЭОС (70:30) гель-пленка, 3 слоя, 308	560	592	3 7 15 30	606 605 602 600	1 1 2	10^{-3}	$P_{50} = 1,5$
РБ, ТЭОС + ВТЭОС (70:30) гель-пленка, 3 слоя, 532	560	592	15 25	602 601	4,5	$5 \cdot 10^{-6}$	$P_{50} > 300$
РБ, ТЭОС + ВТЭОС (50:50), гель-пленка, 308	555	587					

ДМАБН в объемных силикатных матрицах и тонких пленках. Как видно из рис. 2, излучение ДМАБН в силикатной матрице, как и в этанольном растворе, — двухполосное.

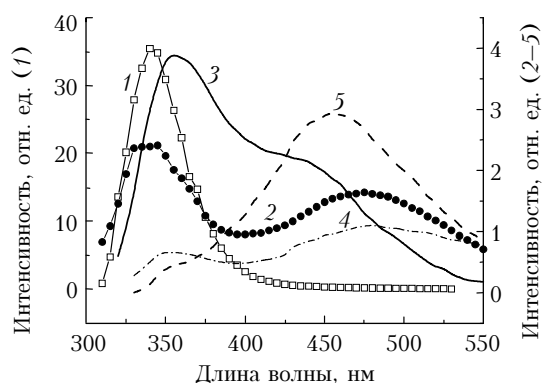


Рис. 2. Спектры флуоресценции ДМАБН: кривая 1 — в гексане; 2 — этаноле; 3 — ТЭОС+ВТЭОС-гель-пленке; 4 — ТЭОС-гель-матрице; 5 — ТЭОС+ВТЭОС-гель-матрице; $\lambda_{\text{возб}} = 295 \text{ нм}$

Уменьшение интенсивности длинноволновой флуоресценции ДМАБН с повышением вязкости среды (глицерин, замороженный этанол), которое связывается с существованием ТИСТ-конформаций [11], в твердотельной силикатной матрице отсутствует, что еще раз подтверждает специфический характер взаимодействия органических молекул с ОН-группами, «выстилающими» наноразмерные поры силикатных матриц, на который указывалось в [12, 13]. Изменение соотношения интенсивности длинноволновой и коротковолновой полос флуоресценции (кривые 3–5 на рис. 2) может быть обусловлено реабсорбцией излучения в объемной матрице с ДМАБН, которая имеет заметное поглощение в области 350 нм. Такой же эффект наблюдается с увеличением концентрации от 10^{-5} до 10^{-3} моль/л в этанольных растворах ДМАБН [14].

Производные оксазола, образующие при взаимодействии с протондонорным растворителем (добавление минеральных кислот) катионы и фотокаатионы в результате присоединения протона к атому азота пиридинового цикла [5], образуют эти формы и в силикатных гель-матрицах (см. табл. 1). 4RuPO в наиболее полярной ТЭОС-гель-пленке поглощает, в основном, в нейтральной ($\lambda_{\text{max}} = 330 \text{ нм}$) и незначительно в катионной форме ($\lambda_{\text{max}} = 380 \text{ нм}$), а флуоресцирует только в катионной и дикационной, что свидетельствует об образовании фотокаатионов. Генерация излучения 4RuPO при возбуждении ХеСл-лазером ни в пленках, ни в матрицах не получена, так как в области одновременного излучения всех форм наблюдается интенсивное наведенное поглощение [15], несколько ослабевающее в длинноволновой области (500 нм). Это приводит к сужению полосы излучения при лазерном возбуждении до $\Delta\lambda_{1/2} = 58 \text{ нм}$ за счет большей доли вынужденного излучения по сравнению с ТЭОС + ВТЭОС-системой ($\Delta\lambda_{1/2} = 105 \text{ нм}$), где 4RuPO излучает в области 400–450 нм [2].

Эффективность фотопревращений, например, 4RuPO при переходе от неполярного пентана, где фотокацион не образуется, к воде, где флуоресцирует как нейтральная, так и катионная форма, увеличивается примерно в 3 раза [5]. К сожалению, трудно сравнивать напрямую молекулярную фотостабильность 4RuPO в растворе $\phi = 1,6 \cdot 10^{-3}$ (режим генерации) и ТЭОС в гель-пленке $\phi = 10^{-2}$ (режим флуоресценции), поскольку здесь различаются не только среда, ее полярность, т.е. форма возбуждения молекулы, но и режим излучения: в [5] показано, что в режиме генерации фотостабильность органических молекул увеличивается по сравнению с режимом флуоресценции.

Метоксифенилпроизводное 4RuPO, т.е. 4RuOCH₃PO, генерирует в ТЭОС-гель-матрице в дикационной форме (579 нм), а его кватернированная соль 4RuOCH₃POCH₂P⁺Cl⁻ в ТЭОС+ВТЭОС-гель-пленке — в катионной форме (547 нм) (рис. 3).

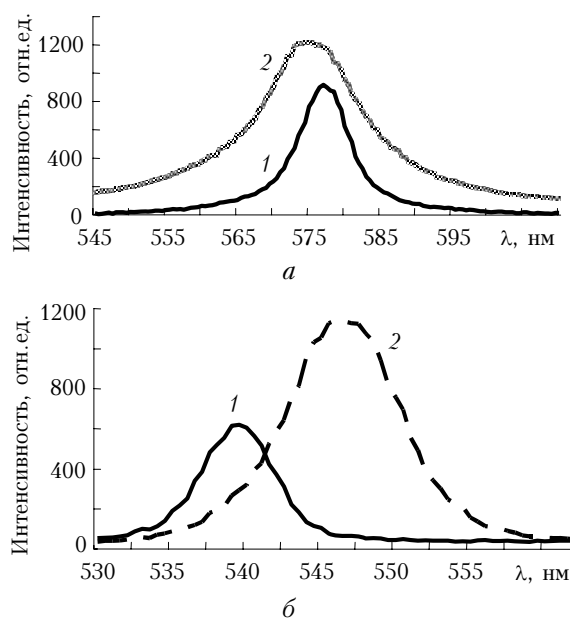


Рис. 3. Спектры генерации: а — излучения 4RuOCH₃PO в ТЭОС-гель-матрице до (1) и после (2) облучения ХеСл-лазером. $E_{\text{полг}} = 1,5 \text{ кДж/см}^2$; $W_{\text{возб}} = 30 \text{ МВт/см}^2$; б — излучения 4RuOCH₃POCH₂P⁺Cl⁻ в ТЭОС+ВТЭОС (70:30)-гель-пленке (2 слоя) — кривая 1, (3 слоя) — кривая 2 при возбуждении ХеСл-лазером. $W_{\text{возб}} = 30 \text{ МВт/см}^2$

Сдвиг спектра генерации для 2- и 3-слойной пленок (рис. 3, б) связан, по-видимому, с перепоглощением разных форм, а не с реабсорбцией из основного состояния, поскольку стоков сдвиг в этих соединениях высок ($\approx 6000\text{--}8000 \text{ см}^{-1}$). Отсутствие генерации 4RuOCH₃PO в тонкой пленке ТЭОС и ТЭОС+ВТЭОС связано так же, как в 4RuPO, с перепоглощением излучения разных форм друг другом: это приводит к широкополосной флуоресценции, перекрывающей практически всю видимую область: от 400 до 650 нм ($\Delta\lambda_{1/2} = 118 \text{ нм}$). Полученные результаты позволяют говорить о перспективности гель-пленок с производным оксазола для получения не только лазерно-активных сред, но и электро-

люминесцентных слоев, поскольку получена не только широкополосная фотолуминесценция, но и показано, что эти соединения могут быть носителями зарядов и эти свойства улучшаются при возбуждении молекул. Фотостабильность этих сред очень высока (особенно в режиме генерации) и сопровождается уширением спектра в процессе генерации, что важно при практическом использовании.

Твердотельные гель-образцы с Ф512 хорошо излучают в исключительно важной для медицинского применения красной области спектра 600–700 нм. Практически все образцы, за исключением Ф512 в ТЭОС-матрице, генерируют лазерное излучение в этой области при возбуждении как в длинноволновую полосу поглощения (532 нм), так и в высоковозбужденное состояние (308 нм). Отсутствие генерации Ф512 в ТЭОС-гель-матрице объясняется образованием ионной формы (взаимодействие с протоном ОН-группы гель-матрицы атома азота Ф512). Тот факт, что спектры флуоресценции Ф512 в ТЭОС-матрице смещаются в длинноволновую область, при этом интенсивность такого излучения невысока, может быть обусловлен образованием в возбужденном состоянии катиона по карбонильной группе, как это показано в [5] для аминокумарина. В процессе генерации спектр Ф512 в ТЭОС+ВТЭОС-гель-пленке практически не изменяется по полуширине, уменьшается только интенсивность, наблюдается незначительный сдвиг (рис. 4).

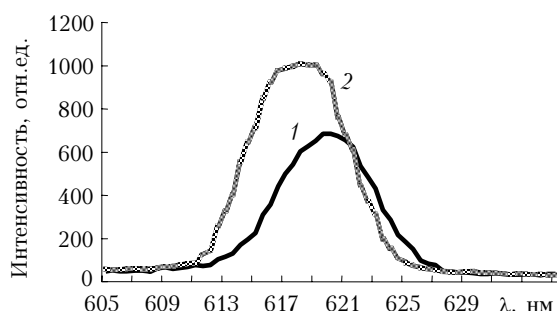


Рис. 4. Спектры генерации излучения Ф512 в ТЭОС + ВТЭОС (70:30)-гель-пленке (2 слоя) до (кривая 1) и после (2) облучения ХеСl-лазером. $E_{\text{полг}} = 2,7 \text{ кДж/см}^3$; $W_{\text{возб}} = 7 \text{ МВт/см}^2$

Молекулярная фотостабильность Ф512 в силикатных пленках одинакова ($\varphi = 5 \cdot 10^{-4}$) и выше по сравнению с этанольными растворами ($\varphi = 2 \cdot 10^{-3}$). Однако генерационная фотостабильность Ф512 в чистой ВТЭОС гель-пленке ниже по сравнению гибридной ТЭОС+ВТЭОС-гель-пленкой. В дальнейшем предстоит выяснить причину этого явления, которое еще связано и с существенным смещением спектра генерации в длинноволновую область, хотя флуоресценция в этом образце самая коротковолновая (см. табл. 2).

Очень интересные результаты получены для твердотельных гель-матриц и пленок с РБ (см. табл. 3). Все изученные образцы генерируют вынужденное излучение, как в предыдущем случае, в красной области спектра, но, в отличие от Ф512, наблюдается более существенное смещение спектра в зави-

симости от химического состава гель-системы и ее геометрической формы, что связано с меньшим стоковым сдвигом и с существенным влиянием реабсорбции на положение спектра генерации РБ в объемной гель-матрице.

Квантовый выход фотопревращений, определенный для 3-слойной ТЭОС+ВТЭОС-пленки с РБ в условиях генерации излучения, составляет 10^{-3} при УФ-возбуждении (308 нм) и $5 \cdot 10^{-6}$ при возбуждении в длинноволновую полосу поглощения (532 нм) (см. табл. 3). Это согласуется с изменением молекулярной фотостабильности родаминовых красителей в растворах [5, 16] и объясняется наличием высоковозбужденного фотохимически активного состояния, в котором протоноакцепторная (или электронодонорная) способность молекулы существенно возрастает [5], приводя к образованию промежуточного фотопродукта с его последующим превращением.

Генерационная фотостабильность гель-образцов с РБ также существенно возрастает при возбуждении в длинноволновую полосу по сравнению с УФ-возбуждением. Точное значение P_{50} в данном случае не определено, так как после поглощения в ТЭОС+ВТЭОС-гель-пленке $E_{\text{полг}} > 60 \text{ кДж/см}^3$, а в ТЭОС-гель-матрице больше 100 кДж/см^3 излучения с $\lambda = 532 \text{ нм}$, эффективность генерации не уменьшилась по сравнению с первоначальной, как обычно наблюдается в других случаях, а продолжает возрастать (рис. 5).

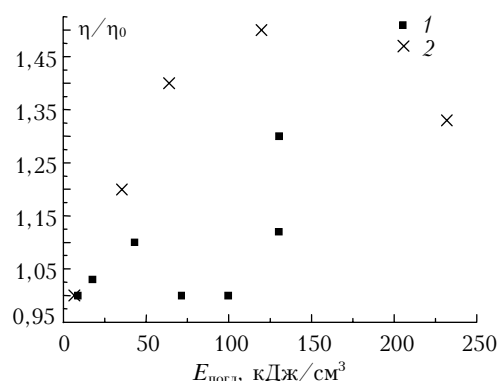


Рис. 5. Зависимость относительной эффективности генерации РБ в ТЭОС-гель-матрице (кривая 1) и ТЭОС + ВТЭОС (70:30)-гель-пленке (2) от суммарной поглощенной удельной энергии возбуждения 2-й гармоники Nd:YAG-лазера. $W_{\text{возб}} = 25 \text{ МВт/см}^2$

Это согласуется с изменением спектра генерации РБ: наблюдаются коротковолновый сдвиг и уширение спектра генерации, причем видно, что по мере облучения наряду со старыми возникают новые центры генерации в гель-образцах как в тонкой гель-пленке, так и в объемной гель-матрице (рис. 6).

Облучение УФ-излучением (308 нм) также вызывает коротковолновый сдвиг спектров генерации, однако уширение спектра не наблюдается (рис. 7), т.е. исходные центры сразу исчезают, поэтому ресурс при таком возбуждении укорачивается (см. табл. 3).

Эти особенности могут быть связаны с облегченным образованием в возбужденном S_1 -состоянии хорошо излучающей и генерирующей с меньшим

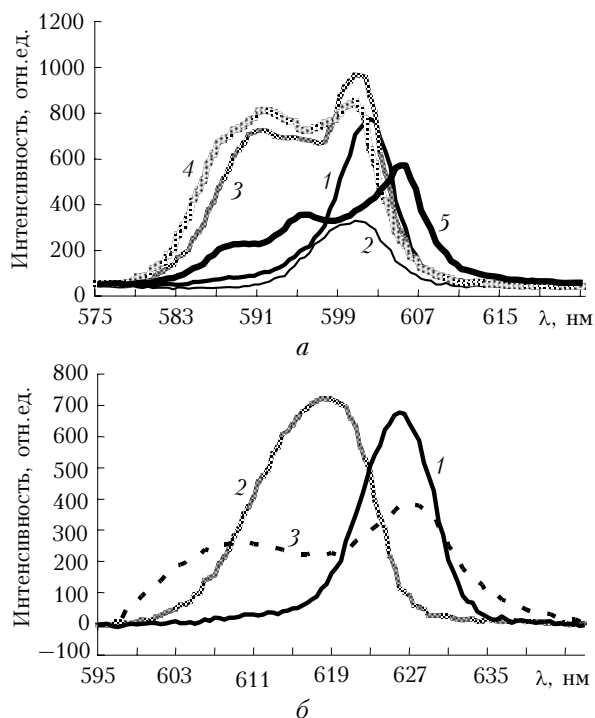


Рис. 6. Спектры генерации излучения РБ: *a* – в ТЭОС + ВТЭОС (70:30)-гель-пленке (3 слоя) до (кривая 1) и после (2–5) облучения излучением 2-й гармоники Nd:YAG-лазера; $W_{\text{возб}} = 18 \text{ МВт/см}^2$; $E_{\text{полг}} = 69$ (2); 157 (3); 229 (4); 293 кДж/см³ (5); *b* – в ТЭОС-гель-матрице до (кривая 1) и после (2, 3) облучения излучением 2-й гармоники Nd:YAG-лазера. $E_{\text{полг}} = 89 \text{ кДж/см}^3$; $W_{\text{возб}} = 100 \text{ МВт/см}^2$. $W_{\text{рег}} = 100$ (1, 2), 3 МВт/см² (3)

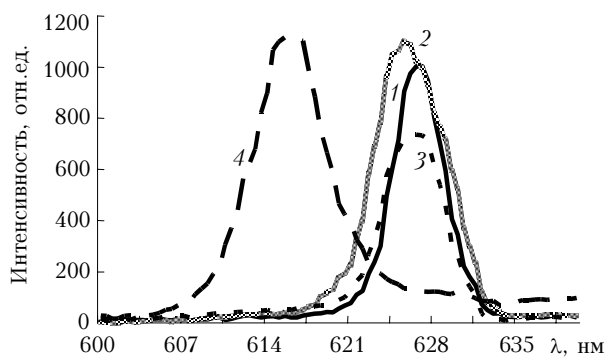


Рис. 7. Спектры генерации излучения РБ в ТЭОС-гель-матрице до (кривые 1, 2) и после (3, 4) облучения излучением ХеСl-лазера. $E_{\text{полг}} = 1,7 \text{ кДж/см}^3$. $W_{\text{возб}} = 10$ (кривые 1, 3), 40 МВт/см² (2, 4)

порогом цвиттерионной формы молекулы (RCOO^-)⁺ и ее генерирующих в более коротковолновой области фотопродуктов. Сдвиг цвиттерион-нейтрального равновесия в S_1 -состоянии частично обратим [5], поэтому в способной к специфическим взаимодействиям силикатной гель-матрице при возбуждении с $\lambda = 532 \text{ нм}$ наблюдается одновременная генерация многих форм (рис. 6, *a*). При УФ-возбуждении этих образцов РБ переходит в S_4 возбужденное состояние, в котором взаимодействие осуществляется по другим центрам (азотам замещенных аминогрупп) [5]. В этом случае образуется сразу необратимый фотопродукт,

уменьшающий выход генерируемого излучения: форма спектра поглощения изменяется в результате УФ-облучения (коротковолновый сдвиг и уширение) и не изменяется при возбуждении в длинноволновую полосу (рис. 8).

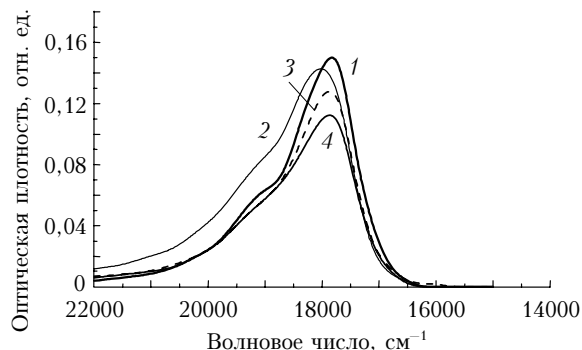


Рис. 8. Спектры поглощения РБ в ТЭОС + ВТЭОС (70:30)-гель-пленке до облучения (кривые 1, 3) и после облучения ХеСl-лазером (2) и 2-й гармоникой Nd:YAG-лазера (4). $E_{\text{полг}} = 5$ (2); 290 кДж/см³ (4). $W_{\text{возб}} = 10$ (2), 20 МВт/см² (4)

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что силикатные гель-матрицы являются перспективной основой для создания твердотельных лазерно-активных сред для мини- и микролазеров, а также тонкопленочных светоизлучающих в широкой области спектра ($\Delta\lambda > 250 \text{ нм}$) устройств.

Высокий ресурс (генерационная фотостабильность) активных сред на основе РБ в силикатной гель-матрице при возбуждении излучением 2-й гармоники Nd:YAG-лазера и даже рост эффективности излучения в процессе генерации связаны с особенностями структуры молекулы РБ и ее специфическими взаимодействиями с ОН-группами силикатной матрицы, приводящими к образованию в качестве промежуточного обратимого фотопродукта ионных форм молекулы. При этом спектр генерации существенно расширяется в коротковолновую область по сравнению с первоначальным.

Более высокая стабильность органических молекул в гель-матрицах по сравнению с растворами связана, по-видимому, с закреплением молекул сильными специфическими взаимодействиями на поверхности пор с ОН-группами силикатной гель-матрицы, которое приводит к уменьшению возможности дальнейшего взаимодействия с ними промежуточных короткоживущих продуктов (ионных форм), т.е. образования необратимого фотопродукта.

Наличие нескольких излучающих ионных форм изученных молекул в основном и возбужденном состоянии в силикатных гель-матрицах позволяет надеяться на использование тонких силикатных гель-пленок с этими соединениями для электролюминесцентных устройств.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 04-02-81002) и БРФФИ (грант № Ф04Р-001).

1. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Лазеры на основе сложных органических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1992. 330 с.
2. Шапошников А.А., Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Майер Г.В., Тельминов Е.Н., Павич Т.А., Арабей С.М. Спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики лазерных красителей в силикатных гелематрицах и тонких геле-пленках // Квант. электрон. 2004. Т. 30. № 8. С. 715–721.
3. Kalinowski J. Electroluminescence in organics // J. Phys. D: Appl. Phys. 1999. V. 32. P. 179–250.
4. Кухто А.В. Электролюминесценция тонких пленок органических соединений (обзор) // Ж. прикл. спектроскопии. 2003. Т. 70. № 2. С. 151–176.
5. Кузнецова Р.Т. Особенности фотопревращений в органических соединениях при мощном лазерном возбуждении: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Томск: ТГУ, 2000.
6. Савенкова Н.С., Кузнецова Р.Т., Лапин И.Н., Светличный В.А., Майер Г.В., Шатунов П.А. Спектрально-люминесцентные свойства некоторых порфириновых соединений в разных электронных состояниях // Оптика и спектроскопия. 2005. Т. 99. № 5. С. 785–792.
7. Holzer W., Penzkofer A., Hörhold H. Travelling wave lasing of TPD solutions and neat films // Synth. Metals. 2000. V. 113. P. 281–287.
8. Вайтулевич Е.А., Еремина Н.С., Копылова Т.Н., Мокроусов Г.М., Самсонова Л.Г., Светличный В.А. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства родаминовых красителей в тонких полимерных пленках при оптическом возбуждении // Ж. прикл. химии. 2004. Т. 47. № 8. С. 1340–1351.
9. Hunderford G., Shuhind K., Ferreira J.A. Comparison of the fluorescence behaviour of rhodamine 6G in bulk and thin film tetraethyl orthosilicate derivated sol-gel matrices // J. Photochem. and Photobiol. A: Chem. 1999. V. 129. P. 71–80.
10. Penzkofer A., Drotleff E., Holzer W. Optical constants measurement of single-layer thin films of transparent substrates // Opt. Commun. 1998. V. 158. P. 221–230.
11. Heisel F., Mische J. Dinamical study of Twisted Intramolecular Charge Transfer in p-Dimethylaminobenzonitrile solutions // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 100. N 2. P. 183–188.
12. Арабей С.М., 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.
13. Кузнецова Р.Т., Павич Т.А. Спектрально-люминесцентные свойства лазерных красителей в силикатных гелематрицах // Оптика атмосфер. и океана. 2002. Т. 15. № 3. С. 263–266.
14. Манекина Ю.А. Спектрально-люминесцентные свойства аминопроизводных бензонитрила в зависимости от свойств растворителя // Изв. вузов. Физ. 2005. Т. 48. № 6. С. 85–86.
15. Kuznetsova R., Telminov E., Manekina Ju., Mayer G., Pavich T., Arabey S., Soloviov K. The new optical materials for tuning laser active media and light emitting devices // Proc. CAOL 2005, 2nd Int. Conf. Advanced Optoelectronics and lasers, 12–17 september 2005. V. 2. P. 15–18 / Ed. I.A. Sukhoivanov. IEEE, inc. Yalta, Crimea, Ukraine.
16. Черкасов А.С., Снегов М.И. Спектроскопия фотопревращений в молекулах. Л.: Наука, 1977. С. 161–174.

R.T. Kuznetsova, Yu.A. Manekina, E.N. Tel'minov, G.V. Mayer, S.M. Arabei, T.A. Pavich, K.N. Solov'ev. **Spectroscopic, lasing, and photochemical characteristics of organic molecules in silica gel-matrices.**

The spectral-luminescent, photochemical and lasing characteristics of some laser dyes: rhodamine, phenalemine, oxazole and benzonitrile derivatives, incorporated into solid silica matrices during sol-gel process with different compositions and forms under the excitation by low-intensive electron-tube and laser radiation of different wavelengths and intensities were studied. It is shown that optical properties of thin silica gel-films ($< 1 \mu\text{m}$) doped with organic molecules have some peculiarities compared with 3D-gel-matrices. The photostability and efficiency of solid state matrices doped with dyes depending on excitation intensity and absorbed pump energy were determined. It is shown that the molecular and laser photostability of dyes in gel systems is higher as compared to ethanol solutions. Proton transfer from solid matrices to the protonacceptor centre of some dyes is observed at the ground and excited states. The reasons of the changes of molecular spectroscopic characteristics in gel-systems under laser excitation are discussed.