

PACS numbers: 68.37.Lp, 78.20.Ci, 78.55.Mb, 78.67.Ve, 81.07.Pr, 81.20.Fw, 82.70.Gg

Активные среды на основе SiO₂ с инкорпорированными молекулами родаминов и пирентетрасульфоновой кислоты

О. Н. Безкровная, И. М. Притула, В. М. Пузиков, В. В. Маслов*,
М. И. Кольбаева, Ю. А. Гуркаленко**, О. М. Вовк, А. В. Лопин,
А. Г. Плаксий***

*Институт монокристаллов НАН Украины,
просп. Ленина, 60,
61001 Харьков, Украина*

**Институт радиофизики и электроники им. Я. И. Усикова НАН Украины,
ул. Академика Проскуры, 12,
61085 Харьков, Украина*

***Институт цинтилляционных материалов НАН Украины,
просп. Ленина, 60,
61001 Харьков, Украина*

****Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина,
площадь Свободы, 4,
61077 Харьков, Украина*

Золь–гель-методом синтезированы SiO₂-матрицы с инкорпорированными молекулами флюоресцирующих красителей. Прозрачность образцов зависит от молярного соотношения воды и формамида. Изучено влияние силикагельной матрицы на возникновение эксимерной флюоресценции тетра-натриевой соли 1, 3, 6, 8-пирентетрасульфоновой кислоты. Определён порог генерации SiO₂-матрицы с родамином 6G. Длина волны генерации родамина 6G в SiO₂-матрице составила 575,7 нм, а полуширина спектра — 2,2 нм.

Золь–гель-методом синтезовано SiO₂-матриці з інкорпорованими молекулами флюоресцивних барвників. Прозорість зразків залежить від молярного співвідношення води і формаміду. Вивчено вплив силикагельної матриці на виникнення эксимерної флюоресценції тетра-натрійової солі 1, 3, 6, 8-пірентетрасульфонової кислоти. Визначено поріг генерації SiO₂-матриці з родаміном 6G. Довжина хвилі генерації родаміну 6G в SiO₂-матриці склала 575,7 нм, а півширина спектру — 2,2 нм.

SiO₂-matrices with incorporated molecules of fluorescent dyes are synthesized by a sol–gel method. Transparency of the samples depends on the molar ratio of water and formamide. The influence of silica gel matrix on the appearance of excimer fluorescence of 1, 3, 6, 8-pyrenetetrasulfonic acid tetra-

sodium salt is studied. The lasing-action threshold of SiO₂-matrix with rhodamine 6G is determined. The lasing peak of rhodamine 6G in SiO₂-matrix is 575.7 nm; the half-width equals 2.2 nm.

Ключевые слова: золь–гель-синтез, SiO₂-матрица, люминесцирующие красители, силикагели.

(Получено 19 октября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы многочисленные исследования посвящены совершенствованию технологии получения активных сред для перестраиваемых твердотельных лазеров и флюоресцирующих материалов [1–6]. Известно, что лазеры на красителях являются одними из наиболее распространённых источников мощного когерентного излучения, перестраиваемых в широком диапазоне длин волн. Однако растворы красителей отличаются низким термооптическим качеством, что обуславливает снижение эффективности работы жидкостных лазеров [7]. В связи с этим, большое количество работ посвящено переходу от растворов органических люминофоров к твердотельным элементам (полимерным матрицам, золь–гель-стёклам, ксерогелям, силикагелям) [1–10]. Оптические элементы из неорганических кристаллов, обладающие высоким оптическим качеством, достаточно дороги и сложны в изготовлении, а матрицы на основе органических полимеров не дают оптического качества неорганических стёкол, характеризуются более низкой фотостабильностью [4], в них снижается фотостабильность инкорпорированных красителей [1, 4, 11]. Активные лазерные среды были получены на основе структур, организованных на наноуровне, к которым относятся композитные золь–гель-стёкла и силикагели с инкорпорированными люминофорами [1–3, 5, 6, 7, 9].

Одними из наиболее распространённых способов формирования наносистем являются коллоидно-химические методы благодаря возможности контроля синтеза на любой стадии и варьирования химического состава. Наносистемы перспективны для создания новых материалов, обладают уникальными физическими и химическими свойствами, зависящими от размеров их составных элементов и структурной организации. Преимуществом золь–гель-матриц (силикагелей, золь–гель-стёкол) является проведение синтеза при комнатной температуре, они обладают высокой прозрачностью, химической стойкостью, возможностью создания различных форм: монолиты [1, 2, 8, 12, 13], стёкла [3, 4, 8, 9, 10, 14, 15], тонкие плёнки [16] и волокна [4]. Созданы твердотельные матрицы для лазеров на красителях, перестраиваемых во всем оптическом диапазоне спектра, световоды и активные элементы для нелинейной оптики и фотоники [1,

2, 8]. Золь–гель-метод даёт возможность получать однокомпонентные или многокомпонентные стекла при температурах ниже температуры плавления, а также создавать гибридные материалы на основе органических и неорганических составляющих.

Процесс приготовления SiO_2 -матриц включает гидролиз и поликонденсацию тетраметокси- или тетраэтоксисиланов (ТЕОС) в водно-спиртовой смеси с использованием кислоты в качестве катализатора реакции [4, 17, 18].

В результате получается золь, вследствие процесса гелеобразования золь превращается в гель, а после высушивания образуется ксерогель с порами нанометровых размеров [1]. При инкорпорировании органических красителей в SiO_2 -матрицу они равномерно встраиваются в нанометровые поры, что приводит к снижению ассоциации органических молекул [9, 12, 13]. В результате в золь–гель-неорганической матрице фотостабильность красителей может усиливаться по сравнению с полимерными средами, такими как полиметилметакрилат [1]. Введение органических активных добавок в золь–гель-матрицы исключает возможность использования высокотемпературной обработки. Поэтому органические люминофоры вводят в отожжённые до $550\text{--}600^\circ\text{C}$ микропористые ксерогели [4, 8, 9] и в силикагели на стадии образования золя с последующим высушиванием при температуре 60°C [1, 2, 12, 13]. В последнем случае достигается более равномерное распределение красителя в образце. В силикагелях в отличие от пористых стёкол отсутствуют неоднородности размером больше длины волны видимого света [7]. Активированные красителем силикагели сочетают в себе преимущества твердотельных и жидкостных лазерных сред и могут быть использованы в перестраиваемых импульсно-периодических лазерах с когерентной накачкой. Высокое термооптическое качество силикагелей обусловлено большей, чем у жидкостей, теплопроводностью ($0,9 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ у силикагелей и $0,3 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ у этанола) [7]. Композитные материалы получают инкорпорированием флюоресцирующих молекул в наноструктурные матрицы путём одностадийного золь–гель-синтеза.

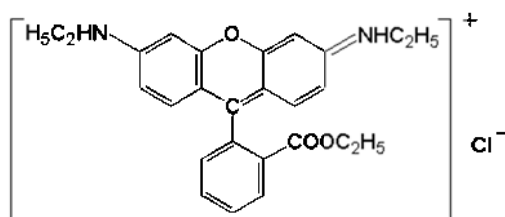
При синтезе силикагельных матриц с флюоресцирующими красителями используют как классический синтез в кислой среде [12], так и синтез с добавками, контролирующими процесс сушки, такими, как формамид (ФА) [1, 2]. Однако не ясно, какая SiO_2 -матрица с красителем, синтезированная без ФА или с его добавлением имеет преимущества для получения генерации. Поэтому представляет интерес синтезировать силикагельную SiO_2 -матрицу с инкорпорированными молекулами флюоресцирующих красителей с использованием ФА и без него и исследовать её спектральные свойства. Объектами исследования были образцы силикагелей на основе SiO_2 , полученные путём медленного высушивания геля с мелкими порами, заполненными красителями и ФА.

В настоящей работе изучено влияние молярного соотношения компонентов реакции на прозрачность SiO_2 -матриц на основе TEOS, полученных золь-гель-методом, с инкорпорированными молекулами родаминовых красителей. Подобрано оптимальное соотношение компонентов при синтезе силикагельной матрицы с родамином 6G (Rh6G) для получения генерации. Изучено влияние SiO_2 -матрицы на спектральные свойства красителей. Исследована эксимерная флюоресценция в SiO_2 -матрице при увеличении концентрации тетра-натриевой соли 1, 3, 6, 8-пирентетрасульфоновой кислоты (PTSA).

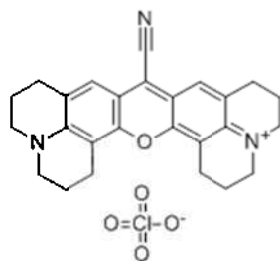
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза силикагелей в качестве исходного реактива использовали TEOS (Aldrich), дополнительно очищенный этиловый спирт, FA (х.ч.) и бидистиллированную воду. На стадии приготовления золя в качестве флюоресцирующей добавки в образцы вводили этанольные растворы красителей Rh6G (для квантовой электроники, НИОПИК, Москва), родамина 800 (Rh800, Aldrich) и PTSA (Aldrich).

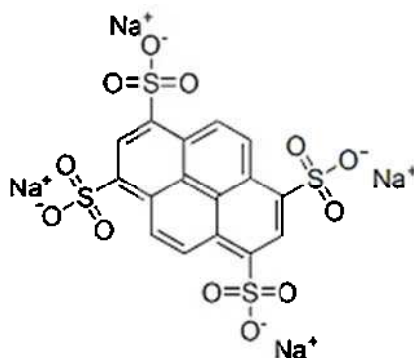
Процесс приготовления золь-гель-матриц включал в себя гидролиз TEOS в водно-спиртовом растворе азотной кислоты до получения золя. Кислоту HNO_3 добавляли в качестве катализатора реакции во все золь-гель-матрицы, а FA вводили в ряд образцов в качестве добавки, контролирующей процесс сушки. Флюоресцирующие красители вводили в реакционную смесь в этанольном растворе после добавления этанола. Структурные формулы использованных в работе красителей представлены ниже:



Родамин 6G (Rh6G)



Родамин 800 (Rh800)



1, 3, 6, 8-пирентетрасульфоновая кислота тетранатриевая соль (PTSA).

Смесь TEOS/этанол (краситель)/ $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{FA}$ (или без FA) перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение двух часов. Синтезированный золь переливали в пластиковые кюветы или трубки, герметизировали и оставляли до образования геля. Затем образцы открывали и сушили в течение 3–4-х недель при 30°C и в течение семи дней при 60°C . После высушивания объем золь-гель-матриц уменьшался в 10–14 раз с соответствующим возрастанием концентрации красителя. Нами были получены золь-гель- SiO_2 -матрицы с инкорпорированными молекулами красителей Rh6G, Rh800 и PTSA с использованием FA (рис. 1). Были также синтезированы SiO_2 -матрицы с Rh6G без FA. Кажущаяся плотность образцов SiO_2 -матриц с FA, определённая путём измерения их геометрических размеров (с точностью 0,1 мм) и взвешивания на аналитических весах ВЛР-200, составила 1,2–1,4 г/см³.

Спектры поглощения образцов регистрировали на спектрофотометре Lambda 35 (Perkin-Elmer, USA) в спектральном диапазоне 200–1100 нм. Измерение спектров флуоресценции и квантового выхода осуществлялась на флуориметре FluoroMax-4 (Horiba Jobin Yuon, USA). Размер наночастиц SiO_2 , образующих структуру силикагеля, контролировали с помощью электронного просвечивающего микроскопа EM-125. Для измерений на микроскопе образец отожжённого при 550°C ксерогеля SiO_2 , полученного с FA, подготавливали следующим образом: к образцу добавляли 0,1%-й раствор хлорида бария (х.ч.) с азотной кислотой и обрабатывали ультразвуком на диспергаторе УЗДН-А. Хлорид бария, адсорбируясь на поверхности частиц, способствовал созданию контрастности изображения.

Возбуждение генерации в SiO_2 -матрице производилось по попеременной схеме в лазерной приставке. Резонатор лазерной приставки был образован широкополосными плоскими зеркалами с коэффициентами отражения в области генерации $R_1 \approx 40\%$ и $R_2 \geq 95\%$. Возбуждение растворов осуществлялось лазером на красителях с ламповой накачкой (ЛКЛН) [19]. Этанольный раствор кумарина

СЗ14 использовался в качестве активной среды ЛКЛН. Раствор кумарина СЗ14 генерировал излучение на длине волны 506 нм с энергией до 250 мДж. При этом полуширина спектра накачки составляла $\Delta\lambda_p/2 \leq 3$ нм, а длительность импульса $\sim 1,5$ мкс по уровню 0,5. Излучение лазера накачки фокусировалось цилиндрической кварцевой линзой ($F = 110$ мм) на SiO_2 -матрицу в полосу высотой $< 0,5$ мм вдоль оси резонатора. Часть энергии накачки с помощью плоскопараллельной пластины из стекла К8 отводилась и контролировалась с помощью измерителя ИМО-2. Спектры излучения ЛКЛН и лазерной приставке регистрировались спектрографом на основе камеры УФ-90 с дифракционной решёткой 1200 штрих/мм и фотографировались фотоаппаратом Canon EOS 400D.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На процесс гелеобразования оказывает влияние молярное соотношение компонентов: TEOS, воды, кислоты и этанола, добавление контрольных осушающих добавок таких, как FA [1, 2, 17, 18], а также температура синтеза и гелеобразования. При повышении температуры от 20–25°C до 40°C сокращается время, требуемое для перехода золя в гель. Однако при этом снижается прозрачность образцов вследствие агрегации частиц силикагеля. Добавление FA на стадии синтеза золя значительно уменьшает время гелеобразования. Механизм действия FA обусловлен вытеснением воды с поверхности частиц силикагеля. На поверхности частиц SiO_2 присутствует большое число $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ -связей, что приводит к адсорбции молекул воды водородными связями в $\text{SiO}-\text{H}\cdots\text{OH}_2$ -системе [17,

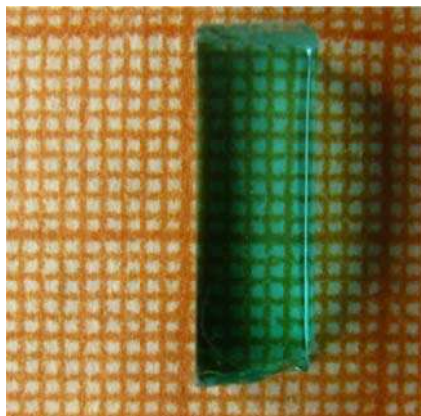


Рис. 1. SiO_2 -матрица с красителем Rh800 ($2,1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³), синтезированная с FA при молярном соотношении $n(\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}) = 16,8$. Образец высушивался при 60°C в течение недели.

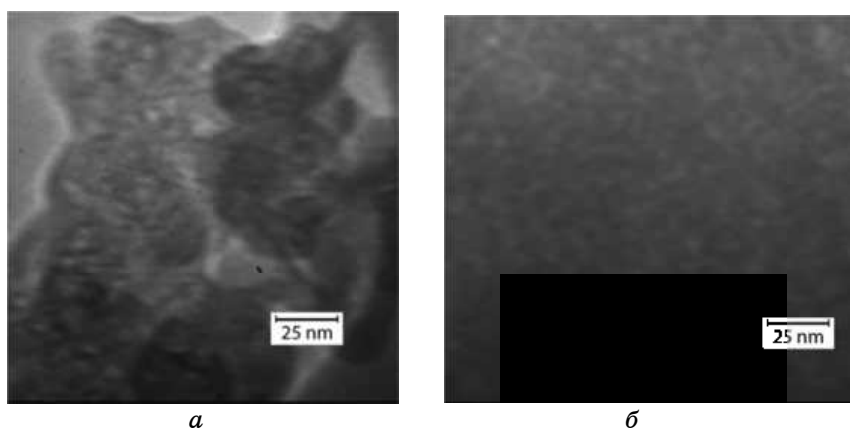


Рис. 2. Фото ТЕМ: гель, синтезированный без FA (а); образец SiO_2 -матрицы, синтезированный с FA и отожжённый при 550°C (б).

18]. Сушка до постоянной массы (при 60°C) образцов с FA проходит в несколько раз быстрее, чем без него.

Для оценки размеров наночастиц SiO_2 , образующих структуру геля и ксерогеля, методом ТЕМ были проанализированы образцы ещё незастывшего силикагеля и отожжённого при 550°C ксерогеля. На электронных микрофотографиях видно, что размер наночастиц SiO_2 , образующих гель, в основном составляет 3–6 нм (рис. 2, а). Переход золя в гель сопровождается формированием пространственной структуры из частиц, размеры которых со временем могут увеличиваться [20]. Гелеобразование наступает в результате взаимодействия молекул поликремниевых кислот с образованием между ними поперечных «сшивок» в ходе реакции поликонденсации. Гель формируется из мицелл путем образования внутримицеллярных и межмицеллярных водородных связей при участии силанольных групп. При формировании структуры геля может образовываться до 7% наночастиц с размерами, превышающими размеры основной массы наночастиц [20]. При дальнейшем старении силикагелей водородные связи переходят в силоксановые, и это приводит к синерезису — удалению растворителя из геля. Скелет ксерогеля, синтезированного с использованием FA и отожжённого до 600°C , образован соприкасающимися частицами размером 3–5 нм (рис. 2, б). Поскольку у FA температура кипения составляет 210°C , то в результате отжига до 600°C он был полностью удалён из ксерогеля. Объём образца в результате отжига уменьшился в 2,6 раза по сравнению с SiO_2 -матрицей, высушенной при 60°C .

Наши исследования показали, что в синтезированных без FA SiO_2 -матрицах наблюдается мономеризация красителя Rh6G в порах [21]. Такие образцы после их высушивания не подвержены раз-

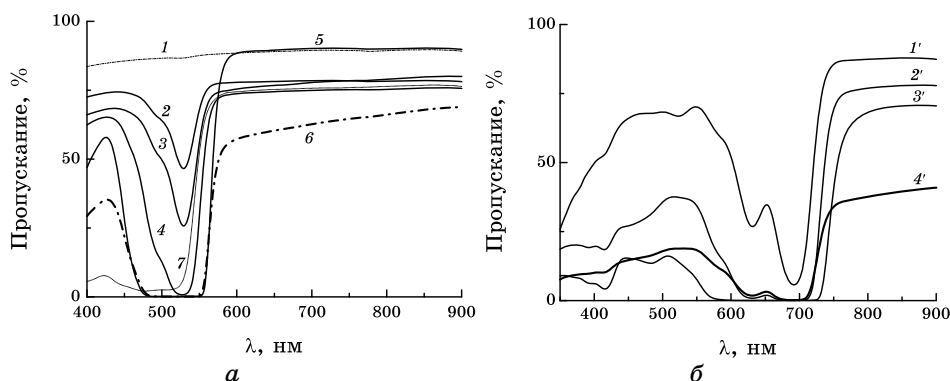


Рис. 3. Спектры пропускания: SiO_2 -матриц, синтезированных с FA без добавления красителей (1) и с Rh6G (а) и Rh800 (б) при молярном соотношении: $n(\text{Rh6G}/\text{TEOS})$: $1,90 \cdot 10^{-7}$ (2), $9,5 \cdot 10^{-7}$ (3), $5,72 \cdot 10^{-6}$ (4), $3,18 \cdot 10^{-5}$ (5), $3,18 \cdot 10^{-5}$ (6); $n(\text{Rh800}/\text{TEOS})$: $1,5 \cdot 10^{-5}$ (1'), $3,7 \cdot 10^{-5}$ (2'), $7,5 \cdot 10^{-5}$ (3'), $7,5 \cdot 10^{-5}$ (4') (а); SiO_2 -матрицы, синтезированной без FA при $n(\text{Rh6G}/\text{TEOS}) = 4,8 \cdot 10^{-5}$ (7) (б). Образцы 1–5 и 1'–3' выполнены при молярном соотношении $n(\text{H}_2\text{O}/\text{FA}) = 8,8$, а образцы 6 и 4' — при $n(\text{H}_2\text{O}/\text{FA}) = 4,4$. Все образцы высушены при 60°C в течение недели.

рушению в отличие от SiO_2 -матриц, не содержащих красителя. Однако нами было замечено, что добавление FA в золь на стадии синтеза SiO_2 -матрицы способствует возникновению значительно более интенсивной флуоресценции Rh6G по сравнению с SiO_2 -матрицами, синтезированными без FA. Последние образцы не генерировали. Отметим, что спектральная прозрачность матриц обоих типов была примерно одинакова в области генерации Rh6G.

Чистая SiO_2 -матрица, синтезированная с FA, имеет 88% пропускание на длине волны 576 нм. Введение в матрицу красителя Rh6G способствует снижению пропускания до 80% и 73% (рис. 3, а). Значительно влияет на прозрачность SiO_2 -матриц увеличение концентрации красителя Rh800 (рис. 3, б). Пропускание образцов SiO_2 -матриц с Rh800 на длине волны 780 нм составляет 86%, 75% и 64% при молярном соотношении $n(\text{Rh800}/\text{TEOS})$ $1,5 \cdot 10^{-5}$, $3,7 \cdot 10^{-5}$ и $7,5 \cdot 10^{-5}$ соответственно.

В результате исследования SiO_2 -матриц, содержащих FA и красители Rh6G (или R800), при различном молярном соотношении $n(\text{H}_2\text{O}/\text{FA})$ было замечено, что образцы с $n(\text{H}_2\text{O}/\text{FA}) = 4,4$ проходили этап образования геля и его старения значительно быстрее, чем при $n(\text{H}_2\text{O}/\text{FA}) = 8,8$. Однако высушивание образцов с меньшим содержанием воды приводило к ухудшению их прозрачности по сравнению с SiO_2 -матрицами, синтезированными при соотношении $n(\text{H}_2\text{O}/\text{FA}) = 8,8$. Пропускание такой SiO_2 -матрицы с Rh6G на длине волны 600 нм составляет 57%, а пропускание SiO_2 -матрицы с Rh800

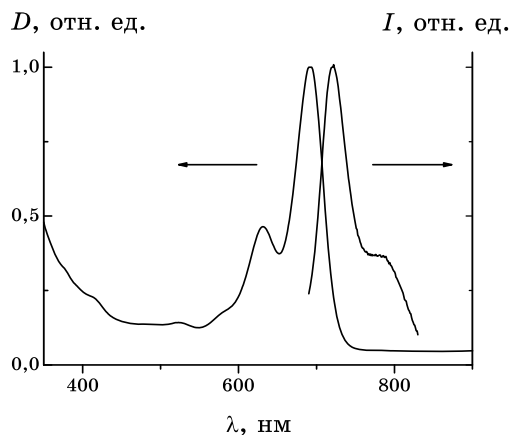


Рис. 4. Спектры поглощения и флюоресценции Rh800 ($2,1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) в SiO_2 -матрице при молярном соотношении $n(\text{H}_2\text{O}/\text{FA}) = 8,8$. Образец был высушен при 40°C в течение недели.

на длине волны 780 нм — 36% (рис. 3). Снижение прозрачности связано с увеличением концентрации FA при внесении в реакционную смесь меньшего количества воды. В результате при формировании геля имеет место агрегация наночастиц SiO_2 с увеличением их размера, что влияет на снижение прозрачности таких образцов. Поэтому SiO_2 -матрицы с красителями мы синтезировали при $n(\text{H}_2\text{O}/\text{FA}) = 8,8$.

При температуре сушки 60°C часть молекул FA остаётся в микропорах матрицы. Красители адсорбируются на поверхности частиц SiO_2 , концентрируются в порах и в остаточных микрокаплях FA. Внутренняя поверхность энергетически неоднородна из-за наличия нескольких типов силанольных OH-групп (свободная OH-группа, связанная с молекулой воды, реакционноспособная и т.д.) [22]. Кроме OH-групп в адсорбционных процессах участвуют и поверхностные силоксановые группы Si–O–Si. Присутствующая в силикагеле вода удерживается в нём в результате взаимодействия с поверхностными силанольными группами и за счёт капиллярной конденсации.

По мере увеличения степени сопряжения в люминофоре наблюдается длинноволновый сдвиг спектра флюоресценции. Полоса флюоресценции красителя Rh800 расположена на более длинных волнах, чем у Rh6G. В спектре поглощения красителя Rh800 ($2,1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) в SiO_2 -матрице наблюдаются два максимума — 690 нм (основной максимум) и менее интенсивный на 630 нм. Максимум полосы флюоресценции расположен на 720 нм (рис. 4). В растворе этанола для Rh800 ($1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) были получены соответствующие максимумы поглощения: 683 нм и 624 нм. Батохромный сдвиг максимума поглощения Rh800 в SiO_2 -матрице по сравнению со спиртовым раствором может быть обусловлено усилением взаи-

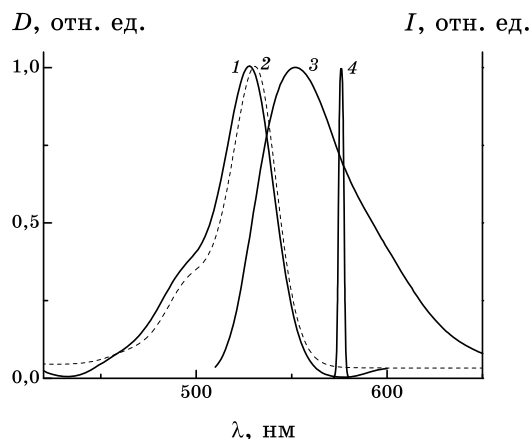


Рис. 5. Спектры поглощения (1, 2) и флюоресценции (3, 4). Rh6G в $1,26 \cdot 10^{-5}$ М этанольном растворе (2), $1,26 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ Rh6G в SiO₂-матрице (2) и в SiO₂-матрице $2,20 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ Rh6G (60°C) (3), спектр генерации SiO₂-матрицы с $6,38 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ Rh6G (4).

модействия между органической молекулой и матрицей по сравнению с чистым растворителем.

При изменении концентрации Rh6G от $2,4 \cdot 10^{-7}$ моль/л до $7,09 \cdot 10^{-6}$ моль/л в свежеприготовленном золе SiO₂ величина максимума поглощения (532 нм) увеличивается линейно с повышением концентрации красителя. Максимум мономерной полосы красителя Rh6G (S0 → S1 переход) составляет 532 нм (рис. 5). Такое же положение пика характерно как для Rh6G в спирте, так и в только что застывшем силикагеле, поскольку молекулы Rh6G в пропитанных жидкостью силикагелях находятся в сольватной оболочке молекул растворителя. В высушенной при 60°C SiO₂-матрице наблюдается сдвиг максимума поглощения Rh6G на 3 нм в коротковолновую область.

Для определения величины квантового выхода для Rh6G в образце были записаны исправленные спектры флюоресценции Rh6G в SiO₂-матрице, приготовленной с FA, и в этаноле. Максимум полосы флюоресценции составил 553 нм в обоих случаях. По методике, приведённой в [23], рассчитывали квантовый выход Rh6G в SiO₂-матрице относительно этанольного раствора Rh6G, имеющего $q_0 = 0,95$ [24]. Без учёта разницы коэффициентов преломления этанола и силикагеля получено значение $q \sim 0,94$ с погрешностью измерений 10%. Таким образом, Rh6G, введённый в золь-гелевую матрицу, имеет такой же квантовый выход, как и в растворе этанола. Высокому квантовому выходу Rh6G способствует жёсткая плоскостная конфигурация молекулы [22].

При накачке излучением ЛКЛН с энергией ~ 90 мДж был достигнут порог генерации образца SiO₂-матрицы с концентрацией Rh6G

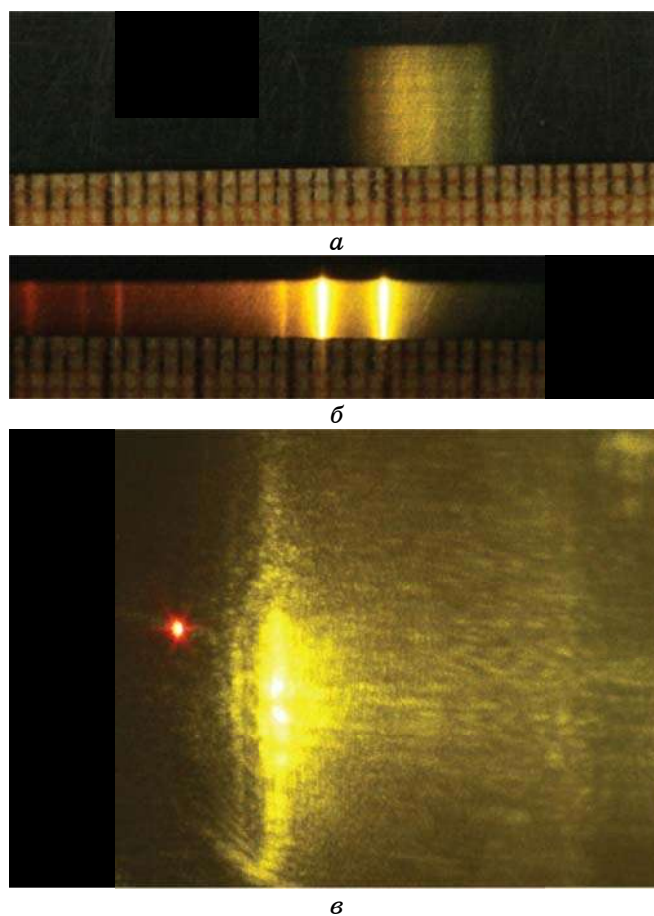


Рис. 6. Спектр генерации образца SiO_2 -матрицы с концентрацией Rh6G $6,38 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ при накачке его энергией ~ 120 мДж (*a*), реперные линии ртути (*б*) и пятно излучения SiO_2 -матрицы на экране вместе с излучением He-Ne-лазера.

$6,38 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, помещённого в резонатор лазерной приставки в иммерсионную жидкость (этиленгликоль). На рисунке 6, *a* приведён спектр генерации этого образца при накачке его энергией ~ 120 мДж, а на рис. 6, *б* реперные линии ртути.

Величина обратной дисперсии спектрографа в области генерации Rh6G составляла $\sim 6,3 \text{ \AA}/\text{мм}$. Длина волны генерации Rh6G в SiO_2 -матрице составила 575,7 нм, а полуширина спектра 2,2 нм. Родамин 6G в матрице генерирует в той же области, что его этанольный раствор такой же концентрации. На рисунке 6, *в* приведено пятно излучения SiO_2 -матрицы на экране вместе с излучением He-Ne-лазера. Увеличенная расходимость луча в вертикальной плоскости связана с

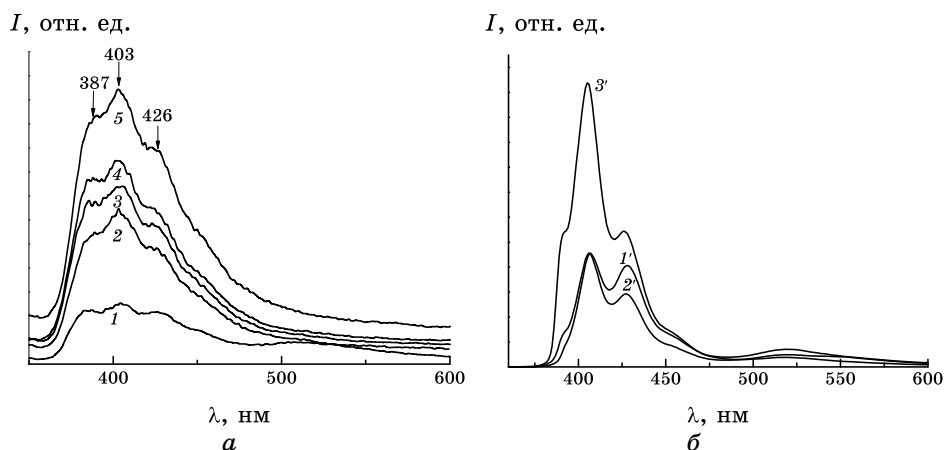


Рис. 7. Спектры флюоресценции водных растворов PTSA (*а*) и SiO₂-матриц с PTSA и FA (*б*) с концентрацией PTSA: $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л (1), $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2), $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (3), $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (4), $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л (5) и $1,04 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (1'); $1,07 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (2'); $2,1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (3'). Все образцы SiO₂-матриц с PTSA высушены при 60°C.

фокусировкой излучения накачки в узкую полосу вдоль оси резонатора лазерной приставки.

Были также получены SiO₂-матрицы с PTSA, флюоресцирующие на более коротких волнах, чем образцы с родаминовыми красителями. В спектрах флюоресценции водных растворов и в SiO₂-матрицах, содержащих люминофор PTSA, наблюдается понижение интенсивности флюоресценции с ростом концентрации PTSA (рис. 7, *а*, *б*). Причём, с увеличением концентрации люминофора до $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л в водном растворе наряду с основной полосой, имеющей максимум при 403 нм, появляется дополнительная полоса с максимумом на 518 нм. Эта дополнительная полоса обусловлена образованием флюоресцирующих эксимеров молекул PTSA при одновременном ослаблении мономолекулярной флюоресценции. Хорошо заметна полоса эксимерной флюоресценции водного раствора PTSA при концентрации PTSA $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, а при содержании $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ PTSA полоса эксимерной флюоресценции ещё не проявляется. В тоже время, при концентрации этого люминофора в SiO₂-матрице $1,04 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ появляется дополнительная полоса с максимумом при 518–520 нм. Это связано с концентрированием люминофора в порах силикагеля и на поверхности наночастиц SiO₂.

Известно, что для соединений пиренового ряда наблюдается явление фотодимеризации с излучением [25]. Наряду с обычным самогашением, т.е. уменьшением интенсивности коротковолновой структурной полосы флюоресценции при повышении концентрации (до 10^{-2} моль/л и больше), появляется и усиливается новая длинно-

волновая полоса в спектре флюоресценции. В спектре поглощения при этом нет полосы, связанной с образованием димера производных пирена. Новая полоса флюоресценции обусловлена образованием нестабильного димера, так называемого эксимера, существующего только в возбуждённом состоянии и распадающегося самопроизвольно с излучением [25–28]. Спектры излучения эксимера сдвинуты в сторону больших длин волн по отношению к спектру мономера, так как при ассоциации двух молекул энергетический уровень системы понижается по отношению к их исходному уровню. Бесструктурный вид полосы излучения эксимера обусловлен тем, что конечный уровень отвечает не стабильному состоянию, а распаду димера на составляющие молекулы. Центры, ответственные за флюоресценцию эксимера, образуются за время жизни синглетного возбуждённого состояния [25]. Подобное образование внутримолекулярных эксимеров производных пирена наблюдалось в плёнках Ленгмюра–Блоджетт [26] и в золь–гель-матрицах [27, 28].

4. ВЫВОДЫ

Получены SiO_2 -матрицы с люминофорами Rh6G, Rh800 и PTSA, флюоресцирующие в широком спектральном диапазоне. На прозрачность синтезированных с FA образцов SiO_2 -матриц, содержащих родаминовые красители, оказывает влияние молярное соотношение вводимых компонентов $n(\text{H}_2\text{O}/\text{FA})$. При увеличении этого соотношения от 4,4 до 8,8 увеличивается пропускание света образцами в связи с образованием силикагелей с менее агрегированными частицами SiO_2 .

Изучено влияние силикагельной матрицы на спектральные свойства красителей. Добавление FA в золь на стадии синтеза SiO_2 -матрицы способствует возникновению значительно более интенсивной флюоресценции Rh6G по сравнению с SiO_2 -матрицами, синтезированными без FA. Концентрирование PTSA в порах силикагеля и на поверхности наночастиц SiO_2 приводит к появлению эксимерной флюоресценции при одновременном подавлении спектра мономолекулярной флюоресценции.

Показано, что квантовый выход Rh6G, введённого в SiO_2 -матрицу примерно такой же, как и в растворе этанола ($q_{\text{cp}} \approx 0,94 \pm 10\%$). При накачке излучением ЛКЛН с энергией ≥ 90 мДж был достигнут порог генерации SiO_2 -матрицы с Rh6G. Длина волны генерации Rh6G в SiO_2 -матрице составила 575,7 нм, а полуширина спектра — 2,2 нм.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. F. Salin, G. Le Saux, P. Georges et al., *Optics Letters*, **14**, No. 14: 785 (1989).
2. M. Sharma, D. Mohan, R. D. Singh et al., *Optical Materials*, **30**: 1273 (2008).
3. Р. Т. Кузнецова, Г. В. Майер, Ю. А. Манекина и др., *Квантовая элек-*

- троника*, **37**, № 8: 760 (2007).
4. R. Gvishi, U. Narang, and G. Ruland, *Applied Organometallic Chemistry*, **11**: 107 (1997).
 5. D. Luo, X. W. Sun, H. T. Dai et al., *J. of Applied Physics*, **108**, No. 1: 013106 (2010).
 6. L. Cerdan, A. Costela, I. Garcia-Moreno et al., *Applied Physics B*, **97**, No. 1: 73 (2009).
 7. Г. Б. Альтшулер, В. А. Баханов, Е. Г. Дульнева и др., *Оптика и спектроскопия*, **62**, № 6: 1201 (1987).
 8. E. Yariv, S. Schultheiss, T. Saraidarov et al., *Optical Materials*, **16**: 29 (2001).
 9. E. Yariv, R. Reisfeld, T. Saraidarov et al., *J. of Non-Crystalline Solids*, **305**: 354 (2002).
 10. R. Reisfeld, *J. of Fluorescence*, **12**, No. 3/4: 317 (2002).
 11. J. B. Benedict, P. M. Wallace, and P. J. Reid, *Adv. Mater.*, **15**, No. 13: 1068 (2003).
 12. A. P. Rao and A. V. Rao, *Science and Technology of Advanced Materials*, **4**: 121 (2003).
 13. A. Anedda, С.М. Carbonaro, R. Corpino et al., *J. of Non-Crystalline Solids*, **353**, No. 5–7: 481 (2007).
 14. И. И. Ганина, Ю. Н. Велихов, В. К. Клочков и др., *Наноструктурное материаловедение*, № 1: 19 (2009).
 15. T. A. Blank, I. I. Ganina, Yu. V. Malukin et al., *Functional Materials*, **16**, No. 4: 517 (2009).
 16. Г. Е. Малашкевич, Е. Н. Подденежный, И. М. Мельниченко и др., *Физика твердого тела*, **40**, № 3: 466 (1998).
 17. N. N. Khimich, *Glass Physics and Chemistry*, **30**, No. 1: 107 (2004).
 18. N. N. Khimich, *Glass Physics and Chemistry*, **30**, No. 5: 430 (2004).
 19. М. И. Дзюбенко, В. В. Маслов, В. П. Пелипенко и др., *Ж. прикл. спектроскопии*, **71**, № 3: 398 (2004).
 20. Н. А. Шабанова, В. В. Попов, П. Д. Саркисов, *Химия и технология нанодисперсных оксидов* (Москва: Академкнига: 2007).
 21. O. N. Bezkravnaya, I. M. Pritula, V. V. Maslov et al., *Functional Materials*, **17**, No. 4: 433 (2010).
 22. О. Б. Рудаков, В. Ф. Селеменев, *Физико-химические системы сорбент-элюент в жидкостной хроматографии* (Воронеж: РИЦ ВГУ: 2003).
 23. С. Паркер, *Фотолюминесценция растворов* (Москва: Мир: 1972).
 24. R. F. Kubin and A. N. Fletcher, *J. Luminescence*, **27**: 455 (1982).
 25. А. Н. Теренин, *Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений* (Ленинград: Наука: 1967).
 26. N. Sadvovskii, P. Shirov, M. Kuzmin et al., *Thin Solid Films*, **204**: 441 (1991).
 27. K. Matsui and N. Usuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**: 3516 (1990).
 28. E. Miller and D. Jozwik-Styczyska, *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **72**, No. 2: 312 (2009).