

**СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ**

УДК 535.37:541.14

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И ЛАЗЕРНЫЕ СВОЙСТВА
ФОТОВОЗБУЖДЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ,
ВНЕДРЕННЫХ В КОМПОЗИТНЫЕ ГЕЛЬ-СИСТЕМЫ**

© 2007 г. Р. Т. Кузнецова*, Г. В. Майер*, Ю. А. Манекина*, В. А. Светличный*,
Е. Н. Тельминов*, С. М. Арабей**, Т. А. Павич**, К. Н. Соловьёв**

*Сибирский физико-технический институт, 634050 Томск, Россия

**Институт молекулярной и атомной физики НАН Белоруссии, 220072 Минск, Белоруссия

Поступила в редакцию 16.03.2006 г.

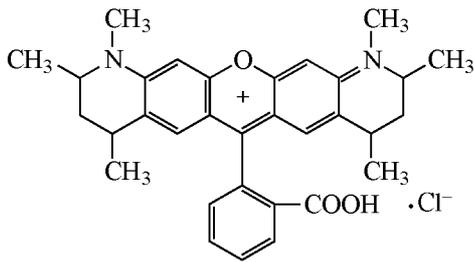
Изучены спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики родамина 101Т и фена-лемина 512, внедренных в простые и композитные гель-матрицы разного состава на основе тетраэтоксисилана, при возбуждении излучениями ХеСl-лазера и 2-й гармоники Nd:YAG-лазера. Установлено, что взаимодействие красителя с твердотельной матрицей происходит путем образования сольватов по типу донорно-акцепторной и Н-связи. Определены эффективность генерации в зависимости от интенсивности возбуждения и лазерная фотостабильность гель-систем с красителями. Показано, что эффективность преобразования излучения накачки и лазерная фотостабильность красителей в композитных гель-системах выше, чем в простых гель-матрицах.

PACS: 42.62.Fi, 42.70.Hj, 78.60.-b

ВВЕДЕНИЕ

Источники когерентного излучения – важная часть современных наукоемких технологий [1–3]. Достоинства перестраиваемых лазеров на основе растворов органических молекул очевидны: высокая эффективность преобразования излучения накачки, достаточный ресурс работы и широкая область перестройки в видимой, ближней ИК и УФ областях (от 1300 до 330 нм). Однако широкое внедрение жидкостных лазеров на красителях сдерживается сложностью и громоздкостью их управления, пожароопасностью и токсичностью растворителей. В связи с этим актуальна проблема создания твердотельных активных сред на основе излучения полимерных молекул [4] либо люминофоров, внедренных в полимерные органические матрицы, например полиакрилатные, полистирольные, в которых органические люминофоры хорошо растворяются [5–7], а матрицы легко обрабатываются механически. Существенным недостатком при использовании таких материалов оказывается их низкая лазерная стойкость, причем порог разрушения существенно понижается при многократном воздействии и переходе к УФ накачке [5, 7]. Кроме того, длинноволновый край полосы поглощения полиметилметакрилатной (ПММА) матрицы попадает в область излучения ХеСl-лазера, являющегося одним из универсальных источников возбуждения многих УФ лазерных красителей, например производных оксазола. Преимуществом в этом отно-

шении обладают твердотельные нанопористые силикатные матрицы на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), получаемые с помощью золь-гель-метода: они прозрачны до 250 нм, при этом лазерная стойкость ТЭОС-матриц существенно выше, чем ПММА [8, 9]. Используемый при этом метод золь-гель-синтеза позволяет наряду с объемными матрицами создавать тонкие ($l < 1$ мкм) пленки с высокой лазерной стойкостью [8], потребность в которых на современном этапе развития нанотехнологий чрезвычайно высока [1–3]. Однако получаемые таким методом материалы обладают повышенной хрупкостью, затрудняющей их обработку. Кроме того, наличие в порах ТЭОС-матрицы высокой концентрации гидроксильных –ОН-групп ведет к образованию в ряде случаев наряду с хорошо люминесцирующими слабоизлучающих ионных форм молекул [8, 10]. Для предотвращения нежелательных эффектов используют смешанные силикатные матрицы, представляющие набор алкоксисиланзамещенных: например, ТЭОС + винилтриэтоксисилан (ВТЭОС) [8], в которых уменьшается концентрация ОН-групп, а также гибридные материалы, являющиеся смесью органических полимеров (например, ПММА) и неорганических силикатных составляющих. Способ получения и соотношения компонентов в таких материалах существенно влияют на спектрально-люминесцентные, фотохимические и генерационные свойства красителей [9, 11–16]. Следует отметить, что наряду со

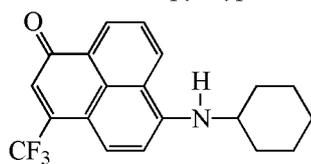
Таблица 1. Структура, спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики P101T в простых и композитных матрицах

Среда; $\lambda_{в}$, нм	$\lambda_{\max}^{\text{полг}}$; $\lambda_{\max}^{\text{сп.возб}}$, ($\lambda_{\text{пер}}$), нм	$\lambda_{\max}^{\text{фл}}$, ($\Delta\lambda_{1/2}$, нм)	$W_{\text{пак}}$, МВт/см ²	$\lambda_{\max}^{\text{изл}}$, нм		$\Delta\lambda_{1/2}$, нм		КПД, %	P_{50}, P_{80} , Дж/см ³
				до облучения	после облучения	до облучения	после облучения		
ТЭОС + ВТЭОС (7 : 3) матрица; 308	590; 608, (640)	604 (51)	17	664				0.3	$P_{80} = 40$, $P_{50} = 90$
			32	661 + 665	6	665	15		
ТЭОС + ВТЭОС (7 : 3) матрица; 532	590; 608, (640)	602 (61)	8	660	10			8.7	$P_{80} = 1120$, $P_{50} = 22500$
			18	659 + 661	5.5			12	
			25	659 + 661	6.2			13	
			55					16	
			70	661	2.6	660	11	11.8	
Композит с ПММА; 308	595, (640, 605)	606 (47)	13					0.15	$P_{50} = 370$
			30	665	2.8	665 + + 667 + 670	7.4	0.25	
Композит с ПММА; 532	595, (640, 605)	605 (47)	65	666	5	660	4.8	3.3	$P_{80} \approx 6250$, $P_{50} = 32000$
Композит с ПММА + Yb(NO ₃) ₃ ; 308	575 + 530; 575 + 530, (640)	605 (84)	6	655	7				$P_{80} = 100$, $P_{50} = 285$
			30	655	2.8	653	3	0.6	
Композит с ПММА + Yb(NO ₃) ₃ ; 532	575 + 530; 575 + 530, (640)	605 (72)	8	653 + 657	4.6			15.8	$P_{80} = 2700$, $P_{50} = 27000$
			18	657	3			18.8	
			60	659	4	655	1.2	16.7	
Композит с ПС; 308	590; 605, (640, 615)	616 (62)	35					Нет генерации	
Композит с ПС; 532	590; 605, (615, 640)	617 (62)	65	661 + 663	6	659 + + 661 + 663	5.5	1.3	$P_{50} = 475$

многими преимуществами силикатных нанопористых матриц они обладают рассеянием излучения особенно в УФ области из-за высокоразвитой пористости, что ограничивает их использование. Для преодоления этих недостатков создаются композитные материалы, получаемые путем введения в наноразмерные поры наполнителей с близкими показателями преломления, как реализовано в [17, 18] для микропористого стекла, а в [19–21] – для силикатных матриц. Такие композиты не уменьшают лазерную и механическую

прочность, а красители, внедренные в такие материалы, приобретают новые свойства.

Цель данной работы состоит в изучении и анализе спектрально-люминесцентных, генерационных свойств и лазерной фотостабильности двух лазерных красителей с разными структурами, излучающих в видимой области спектра при возбуждении светом разных длин волн и интенсивности, внедренных как в простые, так и в композитные силикатные матрицы.

Таблица 2. Структура, спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики Ф512 в различных средах

Среда; λ_b , нм	$\lambda_{\max}^{\text{погл}}$; $\lambda_{\max}^{\text{сп.возб}}$, ($\lambda_{\text{рег}}$), нм	$\lambda_{\max}^{\text{фл}}$, ($\Delta\lambda_{1/2}$), нм	$W_{\text{нак}}^{\text{лаз}}$ МВт/см ²	$\lambda_{\max}^{\text{изл}}$, нм	$\Delta\lambda_{1/2}$, нм	$\lambda_{\max}^{\text{изл}}$, нм	$\Delta\lambda_{1/2}$, нм	КПД, %	P_{50} , P_{80} , Дж/см ³
				до облучения		после облучения			
Этанол; 308	562;	602	40	620	3			25	$P_{80} = 250$
Этанол + 0.5% HCl	515 + 535;	590						Нет генерации	
ПММА-матрица; 308	560;	610 (42)	25	609	3.5			10.5	$P_{50} = 200$
ТЭОС-матрица; 308	590 (605), 605 (630)	609 (56)	20 35	631.5 632	20 11				
ТЭОС-матрица; 532	605, (630), 590, (605)	605 (50)	75	634	1	630	6.8	5.5	$P_{80} = 500$ $P_{50} = 8000$
Композит с ПММА; 308	570; 590, (600, 640)	604 (43)	35	612	2.5	616	2.5	1.6	$P_{50} = 125$
Композит с ПММА; 532	570; 590 (600, 640)	604 (43)	80	621 + 634	1 + 1.5	621	3	20	$P_{80} \geq 33500$
Композит с ПММА + Yb(NO ₃) ₃ ; 308	540; 580, (600, 640)	606 (54)	40	615	2	612	5.7	0.7	$P_{50} = 70$
Композит с ПММА + Yb(NO ₃) ₃ ; 532	540; 580, (600, 640)	605 (54)	1 85	615 615	38 3.7	615	4.6	6	$P_{50} = 21000$ $P_{80} = 6800$
Композит с ПС; 308	590; 590, (605, 640)	606 (54)	30	640	44				
Композит с ПС; 532	590; 590, (605, 640)	606 (54)	80	645	3.3	634 + 643	2.2 + 3	20	$P_{50} = 800$

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве лазерных красителей были использованы изученные ранее в других средах феналемины 512 (Ф512) и родамин 101Т (Р101Т). Как видно из приведенных структур (табл. 1, 2), каждый органический краситель имеет несколько центров, способных к специфическим взаимодействиям с твердотельной матрицей, что и объясняет выбор этих красителей. В первую очередь это замещенные аминогруппы, для которых может наблюдаться взаимодействие с протонами концевых гидроксильных –ОН-групп силикатной матрицы [8, 10], а также карбоксильная группа на фенильном радикале родаминового красителя, которая может взаимодействовать с протонакцепторными центрами твердотельной матрицы с образованием цвиттериона. Эти процессы хорошо изучены в основном и возбужденных состояниях для родаминовых красителей посредством спектроскопических и квантово-химических методов [22, 23]. В

структуре Ф512 также имеются замещенная аминогруппа –RNH и карбонильная –C=O, которые могут взаимодействовать с протонодонорными центрами твердотельных матриц в основном и возбужденном состояниях.

Процесс приготовления композитной матрицы с красителями был реализован на основе методик, приведенных в [8, 9, 19, 20], и проходил в несколько стадий. Вначале осуществлялся синтез пористой неокрашенной ТЭОС-гель-матрицы, затем проводилась пропитка матрицы жидкими органическими мономерами, окрашенными красителями, после этого проходила полимеризация мономера в наноразмерных порах гель-матрицы.

Образцы неокрашенных силикатных нанопористых гель-матриц, используемых в дальнейшем для приготовления композитов, готовились по незначительно модифицированной методике [8, 19], т.е. путем гидролиза ТЭОС и его последующей поликонденсации (образование неорганиче-

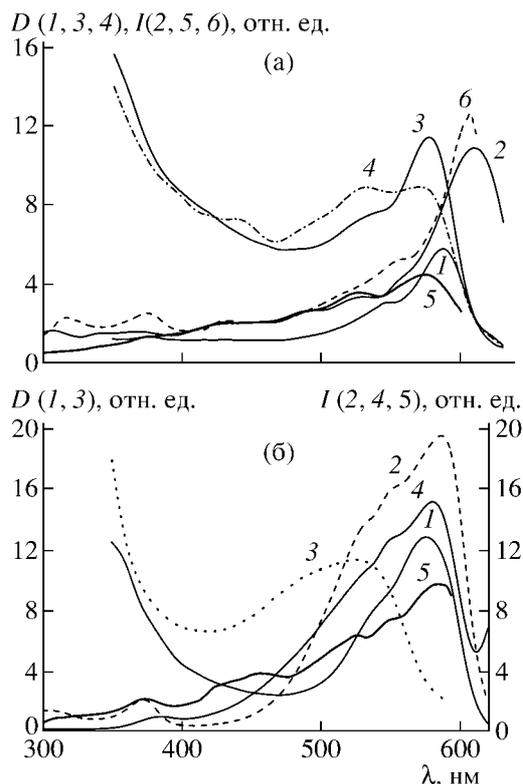


Рис. 1. Спектры возбуждения флуоресценции (2 (а, б), 5 (а, б), 4 (б), 6 (а)) и поглощения (1 (а, б), 3 (а, б), 4 (а)) R101T (а) и F512 (б) в ТЭОС + ВТЭОС (7 : 3) гель-пленке – 1 (а), ТЭОС + ВТЭОС (7 : 3)-матрице – 2 (а); в композите с ПММА – 3 (а), 1 (б), 2 (б); в композите с ПММА + $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ – 4 (а), 5 (а), 3 (б), 4 (б); в композите с ПС – 6 (а), 5 (б). $\lambda_{\text{рег}} = 600 \text{ нм}$ – 5 (а, б), 640 нм – 2 (а, б), 4 (б), 6 (а).

ского полимерного каркаса). Исходная реакционная смесь, содержащая ТЭОС, этиловый спирт, воду, азотную кислоту и формамид в молярном соотношении 1 : 4 : 4 : 0.06 : 2, тщательно перемешивалась магнитной мешалкой в течение 4 ч до полного прохождения гидролиза. Полученный золь разливался по 3 см^3 в полиакриловые кюветы, закрывался парафиновой пленкой (вначале герметично, затем с небольшими отверстиями) и сушился в течение 1–3 недель при 40°C до образования твердого геля. Дальнейшая термообработка гель-образцов, реализованная путем их обогрева с медленным повышением температуры (30 К/ч) от комнатной до 600°C , придавала дополнительную механическую прочность силикатным гель-матрицам.

Для получения композитов использовалась методика, описанная в [20]. Синтезированные и термообработанные прозрачные нанопористые силикатные гель-матрицы погружались на 48 ч в раствор красителя с концентрацией 10^{-3} моль/л в

мономере (метилметакрилат или стирол). Окрашенный органический мономер диффундировал в поры силикатной матрицы и там полимеризовался без добавки инициатора полимеризации. Полимеризация проходила при нагревании образцов до 60°C в течение 72 ч. После сушки объем полимера в порах уменьшался, поэтому композит повторно пропитывался таким же раствором мономеров с красителем и выдерживался при температуре 50°C до тех пор пока процесс полимеризации не заканчивался. После прохождения второй полимеризации органического мономера в порах гель-матрицы поверхность полученных композитов очищалась (хлороформом и механически) для использования далее в оптических экспериментах. В итоге были получены твердотельные образцы в виде прямоугольных параллелепипедов с размерами $0.5 \times 0.5 \times 1.6 \text{ см}$, при этом концентрация красителя в образце находилась в пределах $(1\text{--}2) \times 10^{-3}$ моль/л. В [24, 25] приведены результаты по влиянию некоторых редкоземельных элементов на фотостабильность родаминовых красителей, поэтому для изучения влияния добавок редкоземельных элементов на характеристики красителей в вышеописанных композитах были приготовлены образцы с добавкой в метилметакрилат соли $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ в количестве 2%.

Спектрально-люминесцентные характеристики (спектры поглощения, флуоресценции, возбуждения флуоресценции) определяли с помощью спектрофотометра “Specord M40” и спектрометра SM2203 (“Solar”, Белоруссия). Поскольку поглощение объемных генерирующих образцов слишком велико ($D \gg 2$), спектры поглощения, приведенные на рис. 1, соответствуют поглощению тонких пленок ($l < 1 \text{ мкм}$) либо специально приготовленных в некоторых случаях образцов с меньшей концентрацией красителя. В остальных случаях исследовались спектры возбуждения образцов. Регистрация флуоресценции осуществлялась под углом 30° возбуждению как в максимуме полосы флуоресценции, так и на ее краях.

Определение генерационных характеристик (КПД, спектры генерации, ресурс работы) проводилось при накачке излучениями ХеСI-лазера ($\lambda_r = 308 \text{ нм}$, $\tau_{\text{имп}} = 12 \text{ нс}$, $E_r \leq 25 \text{ мДж/имп}$) и 2-й гармоники Nd:YAG-лазера ($\lambda_r = 532 \text{ нм}$, $\tau_{\text{имп}} = 15 \text{ нс}$, $E_r \leq 100 \text{ мДж/имп}$). Вариант возбуждения – поперечный, излучение накачки фокусировалось на грань образца в прямоугольную полосу размером $0.4 \times 0.07 \text{ см}$. Резонатор длиной $\sim 1.5 \text{ см}$ образован глухим зеркалом и выходной гранью образца. Геометрия возбуждения для обоих лазеров и всех образцов была одинаковой, она определялась размерами твердотельных элементов и

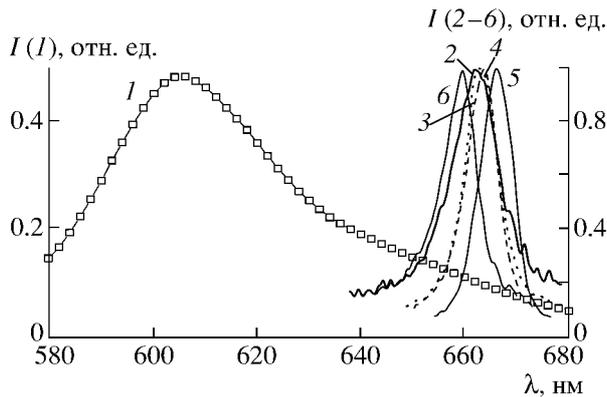


Рис. 2. Спектры флуоресценции (1, $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм) и генерации (2–6) P101T в композитной матрице с ПММА при возбуждении излучением 2-й гармоники Nd:YAG-лазера, 2–5 – до облучения, 6 – после поглощения 32 кДж/см³ излучения накачки. $W_{\text{возб}} = 8.5$ (2), 17 (3), 24 (4), 65 МВт/см² (5, 6).

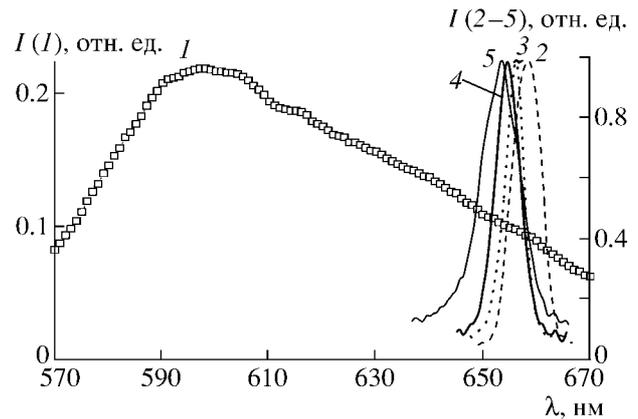


Рис. 3. Спектры флуоресценции (1, $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм) и генерации (2–5) P101T в композитной матрице с ПММА + Yb(NO₃)₃; $\lambda_{\text{возб}} = 308$ (4, 5), 532 (2, 3); 2, 4 – до облучения; 3, 5 – после облучения; $E_{\text{сум}}^{\text{полг}} = 22$ кДж/см³ (3), 600 Дж/см³ (5), $W_{\text{возб}} = 60$ (2, 3), 30 МВт/см² (4, 5).

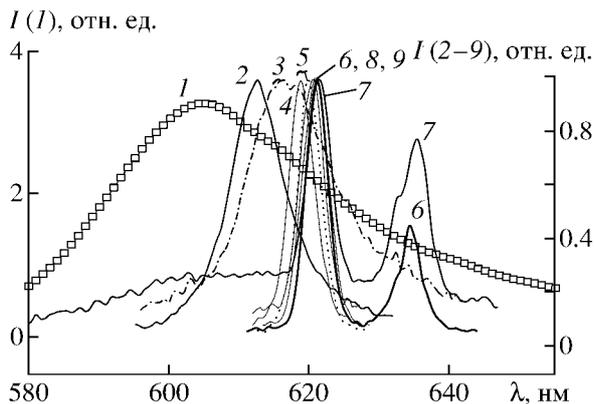


Рис. 4. Спектры флуоресценции (1, $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм) и генерации (2–9) Ф512 в композитной матрице с ПММА. $\lambda_{\text{возб}} = 308$ (2, 3), 532 нм (4–9). 2, 4–6 – до облучения; 3, 7–9 – после облучения; $E_{\text{сум}}^{\text{полг}} = 180$ (3), 120 Дж/см³ (7), 15 (8), 33.5 кДж/см³ (9); $W_{\text{возб}} = 30$ (2, 3), 8 (4), 18 (5), 80 МВт/см² (6–9).

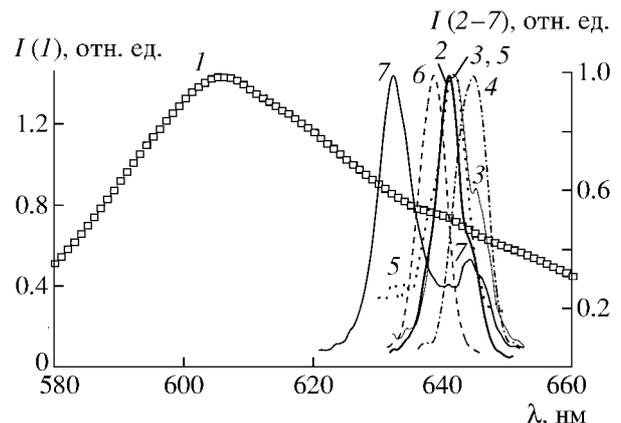


Рис. 5. Спектры флуоресценции (1, $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм) и генерации (2–7) Ф512 в композитной матрице с ПС при возбуждении излучением 2-й гармоники Nd:YAG-лазера. 2–4 – до облучения; 5–7 – после облучения; $E_{\text{сум}}^{\text{полг}} = 550$ (КПД = 14%) (5), 1000 (КПД = 7%) (6), 1900 Дж/см³ (7); $W_{\text{возб}} = 9$ (2), 18 (3), 75 МВт/см² (4–7).

не являлась оптимальной (при другой геометрии для отдельных образцов могли быть получены лучшие результаты).

Энергетические характеристики определялись с помощью измерителей оптической мощности ИМО-2Н, КТП-2, Gentec-ED-100A UV (с погрешностью до 7%). Спектральные параметры генерируемого композитами излучения измерялись за 1 имп. с помощью лазерного спектрометра “Ангстрем” (Новосибирск). Аппаратное уширение спектров составляет 3 нм и учитывается при ана-

лизе результатов в табл. 1 и 2 (на рис. 2–5 приведены нормированные на максимум и не исправленные по ширине спектры).

Генерационная фотостабильность (ресурс работы) твердотельных лазерных элементов измерялась величиной суммарной энергии накачки в расчете на 1 см³ генерирующего объема, в результате поглощения которой первоначальный КПД уменьшался до условной величины: на 20% – P_{80} , на 50% – P_{50} (в ед. Дж/см³). Генерирующий объем

представляет собой призму с основанием в виде возбуждаемой прямоугольной полосы на поверхности грани, высота призмы определяется глубиной проникновения излучения накачки выше уровня порога генерации. Эта глубина зависит от порога генерации ($W_{\text{п}}$), интенсивности падающего излучения и поглощения (концентрации) красителя на $\lambda_{\text{нак}}$: $K = D/l = \varepsilon C$, где D – оптическая плотность, l – глубина проникновения, ε – коэффициент экстинкции на $\lambda_{\text{нак}}$, C – концентрация красителя. Оценка l делалась при условии, что концентрация красителя в композитной матрице $\sim 2 \times 10^{-3}$ моль/л, значение ε близко к соответствующему значению в растворе, $D = \lg 1/T \cong \lg W_{\text{нак}}/W_{\text{п}}$. Например, конкретное значение l при $W_{\text{нак}} = 80$ МВт/см² оценивалось по 100-кратному ослаблению накачки в результате ее поглощения в поверхностном слое и достижения порога генерации, т.е. $D = 2$. При такой оценке для накачки с $\lambda_{\text{нак}} = 532$ нм значение l , обозначенное l_1 , для матриц с Ф512 ≈ 0.05 см, с Р101Т ≈ 0.03 см. Следует отметить, что полученные оценочные значения l_1 согласуются со значениями глубины проникновения возбуждения $l_{\text{п}}$, полученными из отпечатков генерации на выходной грани образца. Определяемый таким образом ресурс работы твердотельной лазерно-активной среды, выраженный в джоулях на кубический сантиметр, является универсальной характеристикой, так как позволяет сравнивать в одной шкале генерационную фотостабильность любых твердотельных матриц и растворов. Ошибка в оценке ресурса при этом определяется в основном ошибкой определения возбуждаемого объема, т.е. l . Косвенным образом она определяется различием результатов в двух указанных подходах: например, для Ф512 $l_1 = 0.05$ см и $l_{\text{п}} = 0.06$ см – расхождение составляет 17–20%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектрально-люминесцентные свойства

Спектроскопические характеристики композитных матриц приведены на рис. 1–5 и в табл. 1, 2 в сравнении с аналогичными свойствами красителей в некоторых растворах, простых ПММА и силикатных матрицах. Следует отметить, что в целом композитные матрицы достаточно однородны. Некоторая неоднородность композитов Р101Т с ПС, проявляющаяся в виде более окрашенных точек размером менее 0.01 мм, может быть связана с меньшей растворимостью красителя в стироле. Добавление соли $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ в композитные матрицы с Ф512 вызывает увеличение

рассеяния, связанное, по-видимому, с изменением взаимодействия частиц в порах. В аналогичном композите с Р101Т наблюдаются даже визуально спектроскопические изменения: цвет образца от малинового смещается в оранжевую сторону.

Это согласуется со спектрами поглощения, полученными для однотипных образцов: поглощение композитов, содержащих $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$, смещено в коротковолновую область по отношению к не содержащим этой добавки (ср. кривые 3 и 4 на рис. 1а, 1 и 3 на рис. 1б). Исследования родаминовых [22, 23] и феналеминовых красителей в подкисленных растворах (табл. 2) показали, что такие спектральные изменения связаны с блокированием электронной плотности на азоте замещенной аминогруппы положительным зарядом, находящимся в сольватной оболочке, с образованием катиона $\text{Cl}[\text{R}^+-\text{PhCOOH}]^+$. В композитных образцах наряду с протонами гидроксильных групп ТЭОС-матрицы, концентрация которых мала для образования заметного количества катионов в этих красителях, это могут быть положительные ионы Yb^+ . Длинноволновая полоса в спектре возбуждения образцов не всегда совпадает со спектром поглощения (кривые 1 и 2 на рис. 1а, 1 и 2, 3 и 4 на рис. 1б), что свидетельствует о поглощении и излучении разных структурных форм красителя в твердотельных матрицах.

Что касается спектров флуоресценции, то, несмотря на существенное различие структуры красителей и композитных матриц, максимумы полос флуоресценции всех изученных образцов очень близки – $\lambda_{\text{max}}^{\text{фл}} \approx 602\text{--}606$ нм (рис. 2–5, табл. 1, 2) – за исключением Р101Т в композите с ПС, где флуоресценция смещена в длинноволновую область: $\lambda_{\text{max}}^{\text{фл}} \approx 616\text{--}617$ нм. Однако есть особенности в форме спектра флуоресценции: в композитах с ПС и с добавлением $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ к ПММА полоса флуоресценции существенно уширяется за счет роста интенсивности в длинноволновой области 620–660 нм (рис. 3, 5, табл. 1, 2). Согласно этим результатам, стоксов сдвиг, зафиксированный с использованием спектров возбуждения, $\Delta\nu_{\text{ст}} = \nu_{\text{max}}^{\text{полгл}} - \nu_{\text{max}}^{\text{фл}}$ для Р101Т в твердотельных матрицах и композитах составляет от –6 до 26 нм, т.е. от –160 до 850 см^{–1} (табл. 1). Это может означать, что в возбужденном состоянии происходит изменение структуры молекулы. Например, поглощает цвиттерионная форма родамина $\text{Cl}[\text{R}-\text{PhCOO}]^+$ с $\lambda_{\text{max}}^{\text{полгл}} \approx 575$ нм, которая образуется при специфическом взаимодействии карбоксифенильного заместителя –PhCOOH с локальной электронной

плотностью сольватной оболочки – в данном случае с силоксановой группой силикатной матрицы или С=О-группой в ПММА. Излучает в этом случае и цвиттерионная форма ($\lambda_{\max}^{\text{фл}} \approx 605\text{--}607$ нм), и нейтральная ($\lambda_{\max}^{\text{фл}} \approx 630\text{--}650$ нм). Поглощению нейтральной формы $\text{Cl}[\text{R}-\text{PhCOOH}]^+$ P101T в матрицах соответствует $\lambda_{\max}^{\text{погл}} \approx 595\text{--}608$ нм, как следует из спектров возбуждения образцов (рис. 1а, кривые 2, б). При возбуждении в S_1 -состояние кислотность Ph-COOH-группы, характеризующая эффективность отрыва протона, уменьшается, а основность увеличивается за счет переноса электронной плотности на карбоксифенильный заместитель, как показано в [22, 23], что приводит к увеличению выхода флуоресценции нейтральной формы. Вероятность образования цвиттерионной формы как в основном S_0 , так и возбужденном S_1 -состоянии уменьшается в тех композитных матрицах, где локальная электронная плотность либо заблокирована, например, положительными ионами Yb, либо изначально маловероятна, например, в ПС. Поэтому в композитах с ПС и ПММА с добавлением соли Yb по сравнению с другими существенная роль принадлежит флуоресценции нейтральной формы P101T. Поглощение в композитах с добавлением $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ принадлежит катионной форме или комплексу с взаимодействием по аминокгруппе, как описано выше (рис. 1а, кривая 4), но в возбужденном состоянии взаимодействие по аминокгруппе ослабевает, как показано в [22, 23], поэтому флуоресцирует и нейтральная, и цвиттерионная форма P101T (рис. 3, табл. 1).

В отличие от P101T Ф512 имеет только протоноакцепторные карбонильную и замещенную аминокгруппы. Согласно квантово-химическим расчетам, спектр катиона по аминокгруппе смещается в коротковолновую область, что согласуется с экспериментом (рис. 1б, кривая 3, табл. 2), а катион по карбонильной группе образуется только в возбужденном состоянии и смещает спектр в длинноволновую область [23]. На основании анализа этих оценок и спектров возбуждения мы считаем, что флуоресценция Ф512 на длинноволновом краю уширенной полосы флуоресценции в ТЭОС-матрице и композите с добавлением соли Yb принадлежит локальному “сольвату”, образованному при взаимодействии Ф512 по карбонильной группе с протонами -ОН-группы силикатной матрицы и положительными ионами Yb. Такие “сольваты” слабы в S_0 -состоянии (обычная Н-связь) и существенно усиливаются при возбуждении в S_1 -состояние за счет переноса электронной плотности от

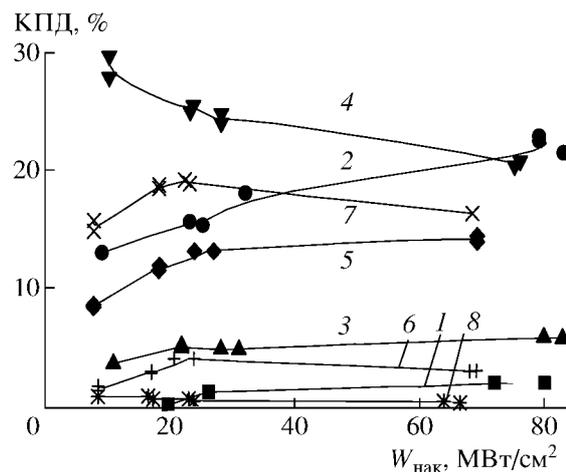


Рис. 6. Зависимости эффективности генерации твердотельных матриц с Ф512 (1–4) и P101T (5–8) от интенсивности возбуждения излучением 2-й гармоники Nd:YAG-лазера; 1 – ТЭОС-матрица, 5 – ТЭОС + VTЭОС (7 : 3)-матрица; 2, 6 – композиты с ПММА; 3, 7 – композиты с ПММА + $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$; 4, 8 – композиты с ПС.

азота аминокгруппы на карбонильную группу, как показано в [23] для аминокумариновых и феноле-ноновых красителей.

Генерационные характеристики

Генерация излучения при накачке ХеСл-лазером не получена только для композитов с ПС, что объясняется, по-видимому, существенным поглощением излучения накачки ПС, поскольку при возбуждении этих же композитов излучением 2-й гармоники Nd:YAG-лазера получена эффективная генерация, особенно для Ф512 (рис. 5, 6; табл. 1, 2). На рис. 6 приведены типичные зависимости КПД генерации изученных твердотельных образцов от интенсивности возбуждения ($\lambda_{\text{в}} = 532$ нм), из которых следует, что все композитные матрицы генерируют более эффективно по сравнению с чисто силикатными, в которые красители вводились в процессе золь-гель-синтеза: Ф512 в ТЭОС-матрице и P101T в ТЭОС + VTЭОС (7 : 3)-матрице. Наибольшая эффективность получена для Ф512 в композитных матрицах с ПММА без добавки и ПС. Насыщение и некоторое уменьшение эффективности генерации при повышении интенсивности накачки свыше 50 МВт/см² связано, по-видимому, с насыщением поглощения, что согласуется со смещением спектров генерации при увеличении интенсивности возбуждения (рис. 2–5), и увеличением роли ступенчатых процессов в каналах S_1-S_n - и T_1-T_n -поглощения [26]. Качественно похожие зависимости получе-

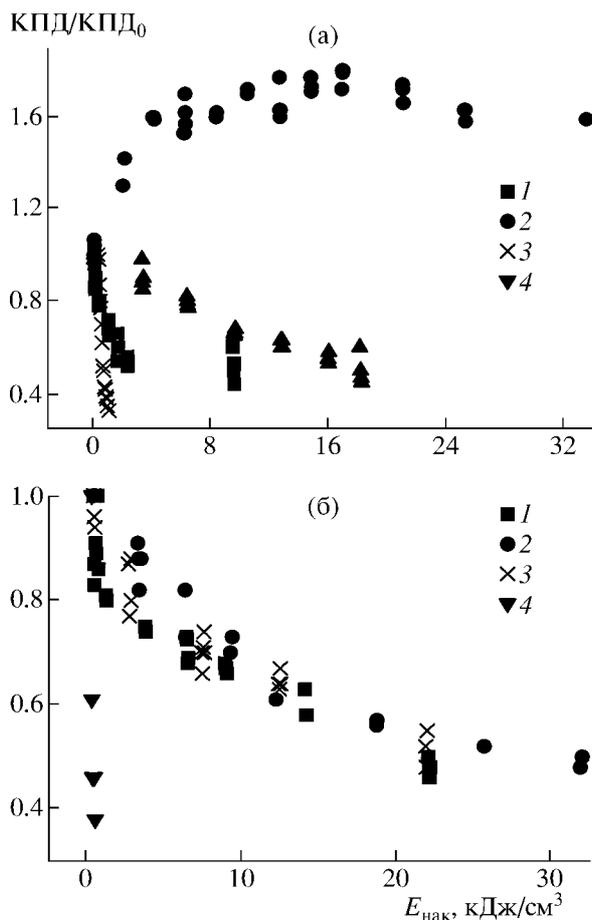


Рис. 7. Изменение эффективности генерации Ф512 (а) и Р101Т (б) в зависимости от суммарной поглощенной энергии возбуждения ($\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм) красителями в твердотельных матрицах: 1 (а) – ТЭОС; 1 (б) – ТЭОС + ВТЭОС (7 : 3); 2 (а), 2 (б) – композиты с ПММА; 3 (а), 3 (б) – композиты с ПММА + $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$; 4 (а), 4 (б) – композиты с ПС.

ны и для накачки ХеСl-лазером, однако эффективность генерации в этом случае для обоих красителей существенно ниже (табл. 1, 2).

Несмотря на то что положение максимумов спектров флуоресценции во всех композитах и простых матрицах практически одинаково, спектры генерации различаются более чем на ширину полосы (табл. 1, 2; рис. 2–5). При увеличении интенсивности накачки спектры генерации могут сдвигаться как в коротковолновую область, что связано с обычным уменьшением реабсорбции, так и в длинноволновую (рис. 2). В некоторых случаях спектры генерации имеют несколько максимумов, число их возрастает при увеличении интенсивности возбуждения, в результате чего изменяется эффективность генерации за счет расширения полосы генерации.

Следует отметить, что все композиты и матрицы с Р101Т генерируют с существенным длинноволновым сдвигом ($\lambda_{\text{max}}^{\text{изл}} \approx 655\text{--}670$ нм) от максимума флуоресценции (рис. 2, 3). Учитывая анализ спектрально-люминесцентных характеристик, приведенный выше, мы полагаем, что в изученных твердотельных образцах Р101Т генерирует только в нейтральной форме, которая образуется в возбужденном состоянии в результате фотопереноса протона, принадлежащего в основном состоянию твердотельной матрице либо композитному наполнителю, на карбоксифенильный заместитель. Этот эффект сопровождается облегченным образованием инверсной населенности для нейтральной формы Р101Т, так как в основном состоянии такие формы практически отсутствуют (поглощает цвиттер-ион), и меньшим порогом генерации для этой формы, несмотря на то что флуоресцирует преимущественно цвиттер-ионная форма ($\lambda_{\text{max}}^{\text{фл}} \approx 605\text{--}606$ нм (рис. 2, 3)).

В композитах с Ф512 генерация осуществляется также на длинноволновом краю полосы флуоресценции (рис. 4, 5; табл. 2): в области 612–615 нм для композита с ПММА (чистого и с добавкой $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$) при $\lambda_{\text{в}} = 308$ нм, в области 632–634 нм в ТЭОС-матрице независимо от возбуждения и в области 620 и 634 нм в композите с ПММА при возбуждении в длинноволновой области. Композит с ПС генерирует с $\lambda_{\text{max}} = 642\text{--}645$ нм. При $\lambda_{\text{в}} = 308$ нм генерация не получена по причине, о которой сказано выше, но вынужденное излучение в этом случае имеет максимум в области 640 нм в отличие от $\lambda_{\text{max}}^{\text{фл}} = 606$ нм (табл. 2). Такое изменение спектров генерации Ф512 в зависимости от структуры композита и параметров возбуждения следует связывать с возбуждением различных “сольватов”, образующихся при специфических взаимодействиях карбонильной группы красителя с силикатной матрицей и наполнителем наноразмерных пор. В целом Ф512 имеет более высокую эффективность генерации в неполярных композитах (ПММА, ПС), в которых отсутствуют протонодонорные центры взаимодействия.

Р101Т, наоборот, плохо генерирует в композитах с ПС и ПММА, эффективность генерации возрастает при увеличении полярности в силикатных матрицах, а также при добавлении соли $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ к ПММА за счет образования “сольватов” с переносом электронной плотности или протона. Смещение спектра генерации красителя в одной матрице при изменении $\lambda_{\text{возб}}$ также связано с возбуждением и генерацией разных сольватов.

Существенное уменьшение эффективности генерации обоих красителей при УФ возбуждении объясняется как частичным поглощением излучения накачки матрицей и наполнителями нанопор, так и накачкой красителей в высоковозбужденное состояние, выход излучения при возбуждении в которое уменьшается, как показано для родаминов в [23, 27].

Генерационная фотостабильность

На рис. 7 приведены зависимости изменения эффективности генерации от поглощенной в удельном генерирующем объеме энергии возбуждения ($\lambda_b = 532$ нм) в результате фотопревращений красителей в твердотельных матрицах и композитах. Генерационная фотостабильность этих же образцов при УФ возбуждении (например, ХеСл-лазером) меньше на ~ 2 порядка (табл. 1, 2), что также согласуется с результатами, приведенными для растворов и полимерных матриц с родаминами [22–24].

Наибольшим ресурсом обладают композиты с ПММА, причем Ф512 в этом композите отличается от всех остальных: вместо уменьшения начального КПД по мере увеличения поглощенной энергии накачки происходит его увеличение от 23 до $\sim 40\%$ после поглощения ~ 17 КДж/см³ и только после этого начинается его медленное уменьшение (рис. 7). P_{50} и даже P_{80} в этом композите определить не удалось, поскольку после поглощения ~ 35 КДж/см³ эффективность генерации была все еще выше начальной и составляла 34–35%. Причиной таких особенностей является возможность одновременной многополосной генерации разных “сольватов”, образующихся при взаимодействии Ф512 с силанольными группами ТЭОС-матрицы и с ПММА. На свежем необлученном месте в композите с ПММА самый низкий порог наблюдается для сольватов, генерирующих с $\lambda_{\max}^{\text{изл}} = 619$ нм. По мере увеличения интенсивности возбуждения одновременно с этой полосой возникает генерация с $\lambda_{\max}^{\text{изл}} = 634$ нм, принадлежащая, по-видимому, “сольватам” Ф512, взаимодействующим с ТЭОС-матрицей (рис. 4, табл. 2). Эта полоса затем расширяется в коротковолновую область и “сливается” с первой полосой, обеспечивая эффективность до 40%. Уменьшение КПД генерации по мере увеличения поглощенной энергии накачки сопровождается уменьшением и исчезновением длинноволновой полосы генерации, при этом максимум генерации смещается в область $\lambda_{\max}^{\text{изл}} = 621$ нм.

Такая особенность одновременной генерации нескольких “сольватов” присуща твердотельным элементам. В растворе такие взаимодействия, как правило, усредняются в результате столкновений, поэтому генерация наблюдается только для наиболее оптимальных сольватов, остальные при этом тушатся. Качественно похожие зависимости КПД от числа импульсов генерации приведены в [15, 21] для родаминовых и пиррометеновых красителей в гибридных и композитных матрицах, однако спектральные характеристики и анализ этих зависимостей в работах отсутствуют.

Следует отметить, что Р101Т в композите с ПММА не обнаруживает роста КПД в процессе наработки ресурса, хотя этот композит тоже является наиболее фотостабильным для Р101Т по сравнению с другими (рис. 7, табл. 1). В этом композите Р101Т также обнаруживает в некоторых случаях многополосную генерацию (табл. 1), однако эффективность генерации каждого из сольватов невысока, различие в излучаемой энергии мало (табл. 1), роста КПД по мере облучения композита не наблюдается.

Добавление соли $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ не привело к увеличению лазерной фотостабильности обоих красителей при возбуждении 2-й гармоникой Nd:YAG-лазера, что согласуется с результатами, приведенными в [24], ресурс несколько увеличивался лишь для Ф512 при накачке ХеСл-лазером (табл. 2). Для изучения механизма действия соли Yb на лазерную фотостабильность красителей необходимы дополнительные исследования.

Следует отметить, что композиты с ПС имеют самый низкий ресурс: КПД убывает гораздо быстрее, чем в простых силикатных матрицах (рис. 7). Кроме того, в этом композите с Ф512, единственным из всех образцов, в процессе изучения лазерной фотостабильности после многократного воздействия излучения накачки на поверхности грани остаются следы в виде механических повреждений (трещин, расплавов поверхности), усугубляющих деградацию генерации, хотя аналогичный композит с Р101Т таких повреждений не имеет. Анализ спектров генерации показал, что эффективная генерация (КПД ≈ 20 –28%) формируется на “сольватах” Ф512, взаимодействующего с ПС ($\lambda_{\max}^{\text{изл}} = 641$ нм (рис. 5, кривая 2). После образования “следов” и уменьшения КПД больше чем в 2 раза спектр генерации сдвигается в область $\lambda_{\max}^{\text{изл}} = 634$ нм (рис. 5, кривая 7), что совпадает со спектром генерации Ф512 в ТЭОС-матрице (табл. 2), по-видимому, в результате “выгорания” ПС. В первую очередь эта особенность может быть связана с тем, что интенсивность накачки близка к порогу разрушения та-

кого композита. Это усугубляется высокой энергией генерации Ф512 в композите с ПС, повышающей суммарную плотность лазерного излучения, чего не наблюдается для P101T (КПД до 1.3%, рис. 6). С другой стороны, такой же высокий КПД в композите Ф512 с ПММА не вызывает повреждений поверхности при гораздо более длительном воздействии накачки. Причина разрушения ПС-композита с Ф512 заключается, по-видимому, в более низком значении теплопроводности (в 1.5–2 раза) и порога лазерного разрушения ПС по сравнению с ПММА (в ~5 раз) [5]. В условиях нашего эксперимента суммарная плотность лазерного излучения (накачки + генерации) в возбужденном объеме ПС-композита с Ф512 повышается на ~20%, а с P101T только на 1%, что и объясняет полученные результаты. Для подтверждения этого предположения в дальнейшем планируется исследовать лучевую стойкость таких материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные результаты показали, что создание композитных материалов с лазерными красителями на основе силикатной ТЭОС-матрицы – перспективный путь для создания лазерных элементов с улучшенными качествами. Заполнение наноразмерных пор силикатной гель-матрицы полимером приводит к расширению области генерации красителя. Без дополнительной механической обработки созданы твердотельные образцы, преобразующие в красную область (612–665 нм) излучение ХеСl-лазера и 2-й гармоники Nd:YAG-лазера. Высокая эффективность преобразования накачки Ф512 в композитах с ПММА (до 40%) и ресурс работы ($P_{80} \geq 35$ кДж/см³) позволяют использовать их в качестве миниатюрных лазерно-активных сред для красной области спектра (618–635 нм). Дополнительная обработка поверхностей материала для придания параллельности соответствующим граням, образующим резонатор, позволит увеличить эффективность генерации до значений соответствующих характеристик растворов в кварцевых кюветах, как показано в [28]. Следует подчеркнуть, что приведенные в нашей работе характеристики твердотельных композитных матриц с красителями (КПД, ресурс работы) получены в условиях мощного лазерного возбуждения (до 80 МВт/см²) и позволяют достигать высокие выходные энергии генерации (3–5 мДж/имп), что на 2–3 порядка превосходит выходные энергии твердотельных элементов с красителями, обладающих более высокими КПД генерации, но полученных при меньшей интенсивности возбуждения, например, в [14, 15, 21].

Анализ механизмов фотопревращения и взаимодействия красителя с твердотельной матрицей в основном и возбужденном состояниях показывает, что эти механизмы формируются по тому же принципу, что и в растворах: наличие гетероатомов в структуре красителей и внешней среды активизирует специфические взаимодействия с образованием сольватов по типу донорно-акцепторной и Н-связи. Образующиеся в результате такого взаимодействия сольваты оказываются фиксированными в твердотельной матрице, что предотвращает тушение возбужденных сольватов в результате столкновений, как это наблюдается в растворах. Такая фиксация приводит к возможности одновременной многополосной генерации красителя, повышающей эффективность и расширяющей область перестройки красителя в композитных матрицах. Невозможность свободного перемещения сольватов и молекул в сольвате уменьшает эффективность необратимых фотопревращений из-за геминальной рекомбинации возбужденного сольвата без его распада по фотохимическому механизму. Это обеспечивает повышенный ресурс работы лазерных сред на основе P101T и Ф512 в композитных матрицах.

Введение полимерных наполнителей с красителями в наноразмерные поры силикатной матрицы позволяет готовить твердотельные матрицы лазерной чистоты без дополнительной очистки мономеров от механических примесей, которые не могут проникать в наноразмерные (2–8 нм [12–14, 18]) поры, что также является причиной повышенной эффективности преобразования излучения накачки и лазерной фотостабильности композитных матриц с красителями.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию. М.: Бинном. Лаб. знаний, 2005. 134 с.
2. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2005. 336 с.
3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.
4. Holzer W., Penzkofer A., Pertsch T., Danz N., Bräues A., Kley E.B., Tillmann H., Bade C., Horhold H.-H. // Appl. Phys. B. 2002. V. 77. P. 333–342.
5. Дюмаев К.М., Маненков А.А., Маслюков А.В. и др. // Тр. ИОФАН. 1991. Т. 33. С. 145.
6. Кравченко Л.В., Маненков А.А., Матюшин Г.А. // Квант. электрон. 1986. Т. 23. С. 1075–1079.

7. 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 М.С., Пономаренко Е.Н., Шиянов Д.В., Шапошников А.А., Тельминов Е.Н., Кузнецова Р.Т. // Квант. электрон. 2000. Т. 34. № 5. С. 387–392.
8. Шапошников А.А., Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Майер Г.В., Тельминов Е.Н., Арабей С.М., Павич Т.А. // Квант. электрон. 2004. Т. 34. № 8. С. 715–721.
9. Rahn M.D., King T.A. // Appl. Opt. 1995. V. 34. № 36. P. 8260–8271.
10. Кузнецова Р.Т., Павич Т.А. // Опт. атм. и океана. 2002. Т. 15. № 3. С. 263–266.
11. Sokolnicki J., Wiglusz R., Radzki S., Graczyk A., Zegendziewicz J. // Opt. Mat. 2004. V. 26. P. 189–206.
12. Nocun M., Siwulski S., Leja E., Jedlinski J. // Opt. Mat. 2005. V. 27. P. 1523–1528.
13. Zazeba-Grodz J., Mista W., Strek W., Bukowska E., Hermanowicz K., Maruszewski K. // Opt. Mat. 2004. V. 26. P. 207–211.
14. Yang Y., Wang M., Qian G., Wang Z., Fan X. // Opt. Mat. 2004. V. 24. P. 621–628.
15. Garcia-Moreno I., Costela A., Garcia O., del Aaga D., Sastre R. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 46. P. 21618–21626.
16. Zhang Y., Wang M., Qian G., Wang Z. // Mater. Lett. 1999. V. 4. P. 175–179.
17. Баленко В.Г., Ковтун А.В., Коркин А.Н., Мизин В.М. // ЖПС. 2002. Т. 69. № 2. С. 276–278.
18. Алдег Г.Р., Долотов С.М., Колдунов М.Ф., Кравченко Я.В., Маненков А.А., Пачико Д.П., Пономаренко Е.П., Резниченко А.В., Роскова Г.П., Цехомская Т.С. // Квант. электрон. 2000. Т. 30. № 12. С. 1055–1059.
19. Lam K.-S., Lo D., Wong K.-H. // Appl. Opt. 1995. V. 34. № 18. P. 3380–3383.
20. Gvishi R., He G.S., Prasad P.N., Narang U., Li M., Bright F.V., Reinhardt B.A., Bhatt J.C., Dillard A.G. // Appl. Spectrosc. 1995. V. 49. № 6. P. 834–839.
21. Costela A., Garcia-Moreno I., Gomez C., Garcia O., Sastre R., Roig A., Molins E. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 10. P. 4475–4480.
22. Артюхов В.Я., Кузнецова Р.Т., Фофонова Р.М. // ЖПС. 1983. Т. 37. № 4. С. 576–580.
23. Кузнецова Р.Т. // Автореф. докт. дис. Томск, 2000.
24. Вайтулевич Е.А., Ерёмкина Н.С., Копылова Т.Н., Мокроусов Г.Н., Самсонова Л.Г., Светличный В.А. // ЖПХ. 2004. Т. 77. № 8. С. 1340–1351.
25. Малашкевич Г.Е., Прокопенко В.Б., Демьяненко Д.В., Мельниченко И.В. // ФГТ. 1999. Т. 41. № 11. С. 1979–1984.
26. Светличный В.А., Копылова Т.Н., Майер Г.В., Лапин И.Н. // Изв. вузов. Физика. 2005. № 9. С. 12–16.
27. Черкасов А.С., Снегов М.И. Спектроскопия фотопревращений в молекулах. Л.: Наука, 1997. С. 161–174.
28. Светличный В.А., Копылова Т.Н. // Опт. атм. и океана. 2003. Т. 16. № 10. С. 952–957.