

УДК 535.37

©1995

ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПОРИСТОЙ МАТРИЦЕ НАТРИЕВО-БОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СО СТЕНКАМИ ПОР

С.А.Багнич, В.Н.Богомолов, Д.А.Курдюков, П.П.Першукевич

Институт молекулярной и атомной физики Академии наук Белоруссии,
220072, Минск, Белоруссия
(Поступила в Редакцию 16 февраля 1995 г.)

Исследуются фосфоресценция бензальдегида, бензофенона и 1-бромнафталина в пористом натриево-боросиликатном стекле при температуре жидкого азота. При введении в матрицу этанольных растворов указанных веществ не наблюдалось существенных изменений спектрально-кинетических свойств их фосфоресценции. Заполнение каналов матрицы исследуемым веществом приводило к изменению как спектра фосфоресценции, так и кинетики ее затухания. Рассмотрены возможные причины наблюдаемых эффектов.

Наблюдаемый в последнее время повышенный интерес к спектроскопии сложных органических молекул в пористом стекле обусловлен возможностями применения в оптике нового класса материалов [1], получаемых на основе твердотельных силикатных матриц с внедренными в них активаторами.

Спектроскопические исследования сложных молекул, адсорбированных в мелкопористом стекле, показали наличие влияния матрицы на их люминесценцию. Это влияние проявляется, например, в чувствительности спектральных характеристик к состоянию поверхности матрицы [2], в особенностях концентрационных закономерностей флуоресценции [3], не укладывающихся в известные модели бузылучательного переноса энергии, во фрактальном распределении молекул в матрице [4,5], в аномально слабом температурном тушении антистоксовой флуоресценции некоторых красителей [6]. Все перечисленные выше эффекты наблюдались для синглетного состояния адсорбированных молекул.

Целью настоящей работы является изучение влияния пористой матрицы на фосфоресценцию ароматических соединений.

В качестве матриц использовались образцы пористого стекла, полученные выщелачиванием натриево-боросиликатного стекла [7]. В представлении модели хаотически расположенных сфер [8] они обладают следующими характеристиками: средний диаметр пор — 70 \AA , концентрация составляет — $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, удельная поверхность — $150 \text{ м}^2/\text{см}^{-3}$, суммарный объем пор — $0.25\text{--}0.27 \text{ см}^{-3}/\text{см}^{-3}$.

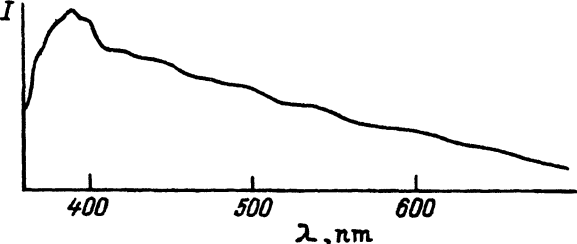


Рис. 1. Спектр люминесценции пористого натриево-боросиликатного стекла при $T = 77$ К. $\lambda_e = 320$ нм.

В настоящей работе исследовалась фосфоресценция бензальдегида, бензофенона и 1-бромнафталина. Бензальдегид и 1-бромнафталин очищались перегонкой в вакууме, а бензофенон — перекристаллизацией в этаноле. Образцы пористого стекла, выдержанные перед использованием в вакуумном шкафу в течение часа при температуре 100°C , помещались либо в этанол, содержащий вещество в концентрации $C = 0.01$ mol/l, либо в само вещество. После обезгаживания в процессе не менее пяти циклов замораживание—откачка—размораживание образцы оставались в запаянной кювете в течение суток. В случае чистого бензофенона кювета помещалась в термостат с температурой 60°C . Затем стекла извлекались из раствора, обмывались в чистом этаноле, обсушивались и помещались в кювету, из которой откачан воздух. В настоящей работе исследовались образцы, из которых растворитель не удалялся. Регистрация спектров люминесценции производилась на спектрометре СДЛ-2. Кинетики затухания люминесценции регистрировались с помощью цифрового запоминающего осциллографа С9-5, связанного с ДВК-3. Для возбуждения люминесценции использовалось излучение азотного лазера фирмы Lambda Physik ($\lambda_g = 337$ нм).

Пористое стекло, используемое в работе, является прозрачным в видимой области спектра, но начинает светиться при облучении его ультрафиолетовым светом. Спектр этого свечения показан на рис. 1. Он не меняется ни с изменением длины волны возбуждения в области $300\text{--}370$ нм, ни с изменением температуры от 77 до 300 К. Интенсивность свечения матрицы была очень незначительной по сравнению со свечением внедренных молекул, поэтому оно не оказывало заметного влияния на их люминесценцию.

На рис. 2 представлены спектры фосфоресценции низкоконцентрированных ($C = 0.01$ mol/l) растворов бензальдегида, бензофенона и 1-бромнафталина в пористом стекле при температуре жидкого азота. Данные спектры полностью совпадают со спектрами этих веществ в этаноле. То же самое наблюдалось и для кинетик затухания фосфоресценции, полученных нами для бензальдегида и бензофенона. Отсутствие влияния матрицы на спектрально-кинетические свойства фосфоресценции этанольных растворов ароматических карбонильных соединений объясняется взаимодействием карбонильной группы молекул вещества с гидроксильной группой молекул растворителя [9]. Возникающая в результате этого взаимодействия сольватация молекул вещества исключает возможность прямого взаимодействия с поверхностными группами атомов, образующих стенки пор. Аналогичная ситуация наблюдалась в работе [10] для флуоресценции красителей, когда они вводились в пористое натриево-боросиликатное стекло вместе с растворителем.

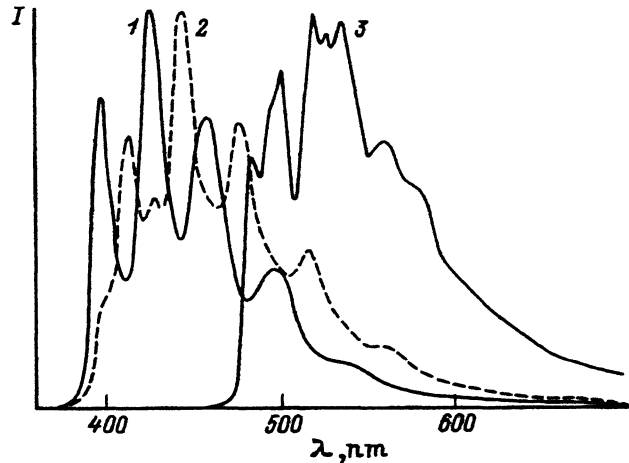


Рис. 2. Спектры фосфоресценции этанольных растворов бензальдегида (1), бензофенона (2) и 1-бромнафталина (3) в пористой матрице при $T = 77$ К. Концентрация веществ в этаноле $C = 0.01$ mol/l.

Отсутствие у молекулы 1-бромнафталина реакционных групп, способных эффективно взаимодействовать с молекулами этанола, делает возможным взаимодействие этих молекул с центрами адсорбции. Проявлением этого взаимодействия может являться более медленное уменьшение интегральной по спектру интенсивности свечения, чем просто в растворе этанола (рис. 3). Из этого рисунка видно, что в случае 1-бромнафталина различие в температурных зависимостях является более существенным, чем для бензальдегида и бензофенона.

Если введение в матрицу низкоконцентрированных растворов не приводит к заметному изменению спектрально-кинетических характеристик фосфоресценции молекул, то совсем иная картина на-

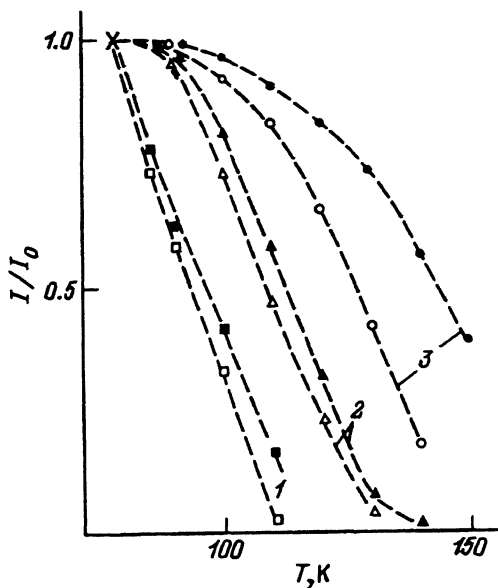


Рис. 3. Температурные зависимости интегральной по спектру интенсивности фосфоресценции бензальдегида (1), бензофенона (2) и 1-бромнафталина (3).

Светлые знаки соответствуют растворам в этаноле, темные — этанольным растворам в пористом стекле.

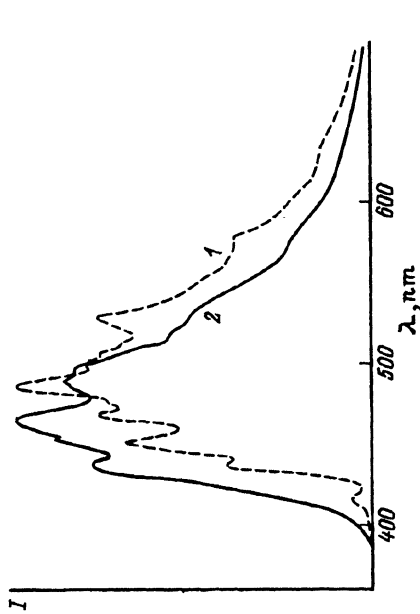


Рис. 5. Спектр флуоресценции кристаллического бензофенола (1) и бензофенона в пористом стекле (2) при $T = 77$ К. $\lambda_e = 350$ нм.

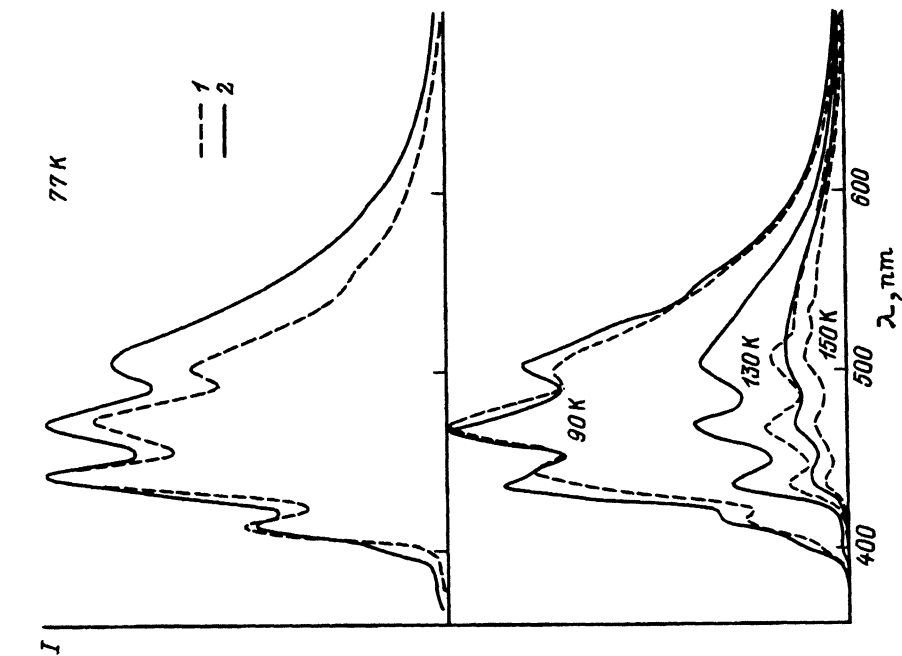


Рис. 4. Спектры флуоресценции аморфного бензальдегида (1) и бензальдегида в пористом стекле (2) при различных температурах. $\lambda_e = 350$ нм.

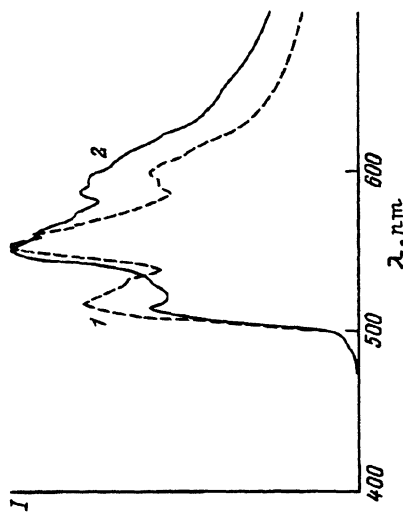


Рис. 6. Спектр флуоресценции аморфного 1-бромнафталина (1) и 1-бромнафталина в пористом стекле (2) при $T = 77$ К. $\lambda_e = 310$ нм.

блюдается при заполнении пор матрицы самим веществом. На рис. 4–6 представлены спектры свечения бензальдегида, бензофенона и 1-бромнафталина при температуре жидкого азота и спектры этих соединений в пористой матрице. Из этих рисунков видно, что введение веществ в поры матрицы приводит к существенным изменениям спектров их фосфоресценции. Для всех соединений характерна более размытая структура спектра. Также для всех веществ наблюдается сильное перераспределение интенсивности свечения по спектру. Помимо этого для бензальдегида и бензофенона наблюдается увеличение интенсивности свечения более чем в два раза при введении их в матрицу.

Из рис. 4 видно, что для бензальдегида в пористой матрице наблюдается увеличение интенсивности длинноволновой части спектра. Это изменение, вероятно, обусловлено взаимодействием приповерхностной части молекул бензальдегида со стенками матрицы [10]. Возможно также, что при введении в матрицу в системе возникают дополнительные центры, обладающие свечением в области 500 нм. Спектрально-кинетическое исследование чистого бензальдегида показало, что кинетика затухания его люминесценции сильно зависит от длины волны свечения. Следует отметить, что различие в кинетиках наблюдается на больших временах. На начальном этапе затухание для всех длин волн носит одинаковый характер. Наиболее быстрое затухание

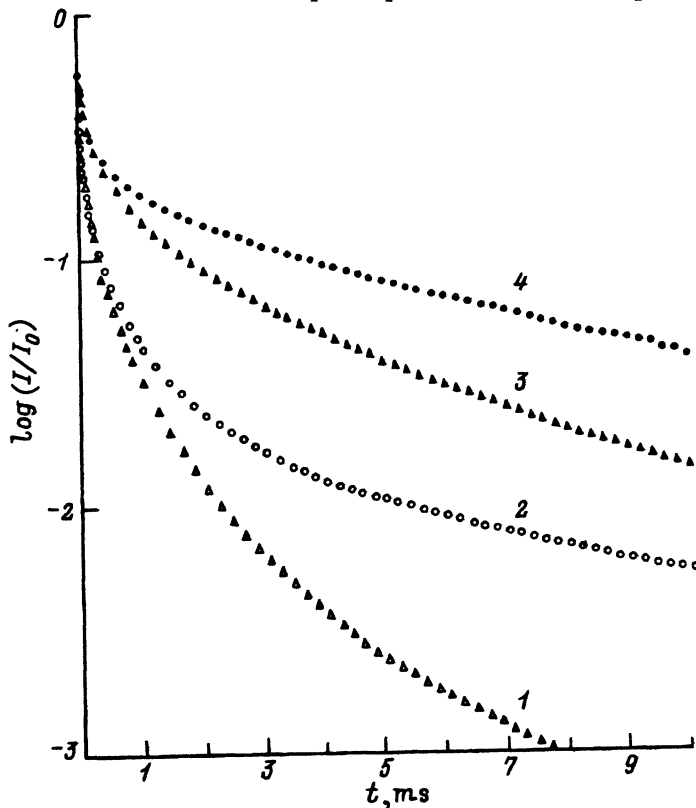


Рис. 7. Кинетики затухания фосфоресценции аморфного бензальдегида (1, 2) и бензальдегида в пористом стекле (3, 4) при $T = 77 \text{ K}$.

2, 4 — соответствуют длине волны спектра 500 нм, 1, 3 — 414 нм.

наблюдается для длины волны 414 nm (первый максимум). Кинетики, регистрируемые на длинах волн 438 и 470 nm (второй и третий максимумы соответственно), совпадают между собой, но характеризуются меньшей скоростью затухания, чем на 414 nm. Еще более медленное затухание люминесценции наблюдается в области от 500 до 600 nm (рис. 7). Данный факт указывает на наличие источников свечения, характеризующегося более длительным затуханием. Такими источниками, по всей видимости, являются агрегаты молекул бензальдегида.

В пористом стекле скорость затухания фосфоресценции бензальдегида сильно уменьшается (рис. 7). В то же время изменения, наблюдаемые при переходе от длины волны 414 nm к длине волны 500 nm, совершенно аналогичны таковым для аморфного бензальдегида. Более того, характер затухания люминесценции, регистрируемой на длине волны 500 nm, на больших временах совершенно не меняется. Это дает основание утверждать, что и в первом, и во втором случаях источники длительного свечения в области 500 nm имеют одинаковую природу. Данный вывод подтверждают и полученные нами данные по динамике спектра люминесценции бензальдегида с увеличением температуры (рис. 4). В случае бензальдегида в пористой матрице наблюдается более медленное падение интегральной по спектру интенсивности свечения с увеличением температуры. В то же время для обеих систем имеет место одинаковый характер изменения спектров свечения. С увеличением температуры происходит уменьшение относительной интенсивности полосы с $\lambda = 414$ nm. Из рис. 4 видно, что спектры люминесценции для бензальдегида и для бензальдегида в пористом стекле при $T = 150$ K близки между собой и, по всей видимости, как раз и соответствуют спектру люминесценции источников длительного свечения. Из всего вышесказанного следует, что наблюдаемое изменение спектра фосфоресценции бензальдегида в пористом стекле обусловлено взаимодействием его молекул с центрами адсорбции, которыми, вероятнее всего, являются O-H-группы, структурно связанные с поверхностными атомами кремния [11].

Еще большее различие в спектрах наблюдается в случае бензофенона (рис. 5). Введение его в матрицу пористого стекла приводит к очень сильному размытию структуры спектра. При этом не совсем ясно следующее: происходит сдвиг спектра в коротковолновую область или имеет место перераспределение интенсивности в спектре без изменения его положения. Спектрально-кинетические исследования показали, что кинетика затухания люминесценции кристаллического бензофенона зависит от длины волны свечения. В спектральной области 400–450 nm наиболее медленное затухание происходит в максимуме с длиной волны 437 nm. Аналогичная зависимость наблюдается и для бензофенона в пористом стекле (рис. 8). Это позволяет утверждать, что введение бензофенона в пористую матрицу приводит к перераспределению интенсивности в спектре. Очень важно, что, как и в случае с бензальдегидом, при этом имеет место сильное уменьшение скорости затухания люминесценции.

Увеличение интенсивности свечения и уменьшение скорости его затухания, наблюдаемые для вышеуказанных веществ в пористой матрице, могут быть обусловлены следующими двумя факторами: во-первых, уменьшением тушения фосфоресценции, вызванным уменьшением эффективности транспорта триплетных возбуждений; во-вторых, влиянием матрицы на процессы внутримолекулярной релаксации энергии электронного возбуждения.

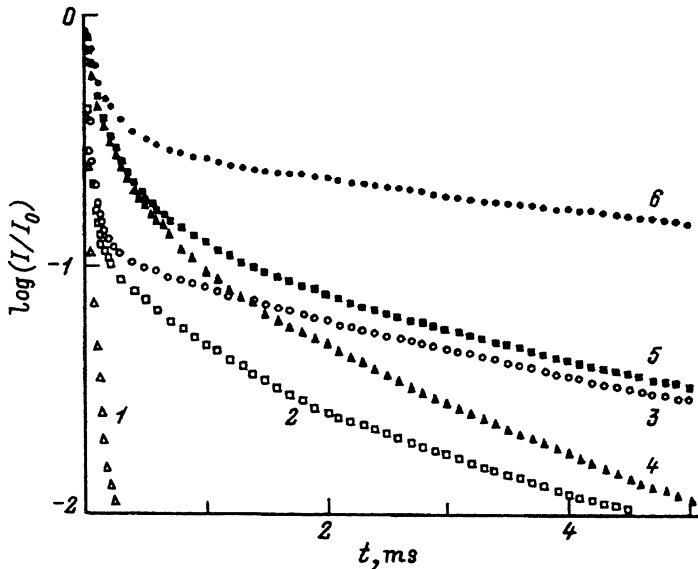


Рис. 8. Кинетики затухания фосфоресценции кристаллического бензофенона (1-3) и бензофенона в пористом стекле (4-6). 1, 4 соответствуют длине волны спектра 417 nm, 3, 6 — 437 nm, 2, 5 — 450 nm.

Из рис. 8 видно, что кинетика затухания фосфоресценции кристаллического бензофенона характеризуется наличием быстрой составляющей на начальной стадии, переходящей в медленное затухание на больших временах. В пористой матрице характер затухания фосфоресценции на больших временах практически не меняется, а на начальной стадии скорость затухания значительно уменьшается. Такое изменение в кинетике может быть обусловлено уменьшением эффективности тушения фосфоресценции бензофенона ловушками. Заметим, что в этом случае становится понятным наблюдаемое изменение спектра его свечения. В случае бензофенона уменьшение эффективности миграции триплетных возбуждений при введении его в пористую матрицу может вызвать разупорядоченность молекул. Однако этого нельзя сказать о бензальдегиде, поскольку при замораживании он образует аморфную структуру. В этом случае уменьшение тушения может быть объяснено в рамках кластерной модели [12] уменьшением эффективной размерности транспорта триплетных возбуждений в тонких каналах матрицы, что ведет к увеличению величины порога протекания [13]. Так, в работах [14,15] для триплетных возбуждений нафталина наблюдался переход от трехмерной миграции к одномерной при уменьшении диаметра пор в полимерной мембране.

Кроме этого, при введении красителей в каналы пористого стекла без растворителей возможны ван-дер-ваальсово взаимодействие молекул со стенками и образование связи молекулярного типа, аналогичных тем, что существуют в конденсатах инертных газов. Как показано в [16,17], в такой связи могут принимать участие виртуальные электронные возбуждения молекул контактирующих поверхностей. Реальные фотоиндуцированные возбуждения молекул также должны уча-

ствование в такой связи (во взаимодействии молекул и стенок пористого стекла), поскольку они «активируют» сами молекулы в химическом отношении. Это обстоятельство (появление ловушек) может изменить как интенсивность люминесценции, так и характер ее затухания. Изменение физико-химических параметров стенок матрицы могло бы прояснить возможность такого механизма наблюдаемых эффектов. В дальнейшем нами планируется проведение исследований такого типа.

Исследования, представленные в данной работе, поддержаны грантами RW 5000 и R1X000 Международного научного фонда.

Список литературы

- [1] Земский В.И., Либов С.В., Мешковский И.К., Сечкарев А.В. В кн.: Спектрохимия внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Л. (1986). В. 4. С. 173.
- [2] Земский В.И., Либов С.В., Мешковский И.К., Сечкарев А.В. ЖФХ **59**, 1, 167 (1985).
- [3] Бегер В.Н., Земский В.И., Колесников Ю.Л., Сечкарев А.В. Опт. и спектр. **65**, 5, 1078 (1988).
- [4] Бегер В.Н., Земский В.И., Колесников Ю.Л., Мешковский И.К., Сечкарев А.В. Опт. и спектр. **66**, 1, 120 (1989).
- [5] Сечкарев А.В., Земский В.И., Бегер В.Н., Колесников Ю.Л. ЖФХ **66**, 2, 329 (1992).
- [6] Бегер В.Н., Земский В.И., Колесников Ю.А., Сечкарев А.В. Опт. и спектр. **73**, 5, 889 (1992).
- [7] Молчанова О.С. Натриево-боросиликатные и пористые стекла. М. (1961). 162 с.
- [8] Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. М. (1982). 320 с.
- [9] Водородная связь / Под ред. Н.Д.Соколова. М. (1981). 285 с.
- [10] Земский В.И., Мешковский И.К., Соколов И.А. Опт. и спектр. **59**, 2, 328 (1985).
- [11] Теренин А.Н. Избранные труды. Л. (1975). Т. 3. С. 75.
- [12] Копельман Р. В кн.: Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах / Под ред. В.М.Аграновича, Р.М.Хохштрайсера. М. (1987). С. 67-91.
- [13] Zallen R., Scher H. Phys. Rev. **B 4**, 12, 4471 (1971).
- [14] Kopelman R., Parus S., Prasad J. Chem. Phys. **128**, 1, 209 (1988).
- [15] Kopelman R., Anacker L., Clement E., Li L., Sander L. J. Lumin. **45**, 1-6, 323 (1990).
- [16] Bogomolov V.N. Zeolite News Lett. **10**, 3, 148 (1993).
- [17] Bogomolov V.N. Phys. Sol. Stat. **35**, 4, 469 (1993).