

## Фосфоресценция бензальдегида в матрице пористое стекло–полиметилметакрилат

© С.А. Багнич

Институт молекулярной и атомной физики Академии наук Белоруссии,  
220072 Минск, Белоруссия

(Поступила в Редакцию 30 января 1997 г.)

Исследуется фосфоресценция бензальдегида в матрице пористое стекло–полиметилметакрилат при температуре  $T = 77$  К. Спектрально-кинетические характеристики фосфоресценции бензальдегида в вышеназванных матрицах существенно отличаются от таковых для бензальдегида в полиметилметакрилате. Кроме того, данные характеристики зависят от типа используемого пористого стекла. Полученные результаты объясняются взаимодействием молекул бензальдегида со стенками пор.

В последнее время наблюдается повышенный интерес к спектроскопии атомов и молекул в пористых и канальных матрицах. Интерес к таким системам обусловлен как особенностями влияния микроскопической структуры матрицы на спектрально-кинетические характеристики активатора, так и возможностями применения в оптике нового класса материалов, созданных на основе активированных твердотельных силикатных пористых матриц. Рассматривая пористые стекла как основу для создания такого класса материалов, следует отметить, что они обладают свойствами, которые могут играть как положительную, так и отрицательную роль при решении ряда практических задач. Такими свойствами, в частности, являются газопроницаемость матриц и их гигроскопичность. Эти свойства играют определяющую роль при создании на основе пористых стекол распознающих элементов химических сенсоров. Однако в других задачах (например, при исследовании люминесценции молекул активатора в условиях их взаимодействия со стенками матриц) наличие этих свойств требует специальных условий для изготовления, хранения и использования данных материалов. Оптические свойства пористых стекол зависят от размера пор. Прозрачными являются матрицы со средним размером пор менее  $100 \text{ \AA}$ . Матрицы с большим размером пор не обладают данным свойством, что играет отрицательную роль при создании оптических элементов.

Одним из возможных путей преодоления указанных недостатков является, на наш взгляд, использование нового типа композиционных материалов, получаемых при введении в пористое стекло полимера. Использование полимера с показателем преломления, близким к показателю преломления стекла, позволит получить оптически однородный материал. При этом существенно расширится круг веществ, используемых в качестве активатора. В данных материалах в отличие от пористых матриц в качестве активатора могут использоваться также и летучие вещества. Кроме того, при введении в пористое стекло полимера можно ожидать повышения механической прочности образцов.

В работе [1] нами уже исследовалась миграция энергии электронного возбуждения по триплетным

уровням бензальдегида в матрице пористое стекло–полиметилметакрилат (ПС–ПММА). В настоящей работе представлены результаты исследования спектрально-кинетических характеристик фосфоресценции бензальдегида в вышеназванной матрице.

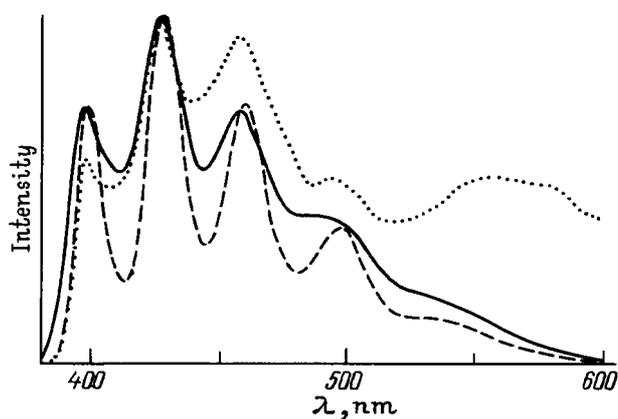
В качестве матриц в работе использовались стекла, полученные по золь-гелевой технологии [2,3] и путем выщелачивания натриево-боросиликатного стекла [4]. Образцы пористого золь-гелевого стекла, используемые в работе, изготавливались по следующей методике. Исходными компонентами для получения прозрачного стекла являлись: тетраэтилоптосиликат,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (ТЭОС), марки ОСЧ 14-4 ОП1 (ТУ 6-09-5230-85); дистиллированная вода,  $\text{H}_2\text{O}$ ; соляная кислота — катализатор,  $\text{HCl}$ , марки ХЧ. Гидролиз ТЭОС осуществлялся во фторопластовом сосуде при мольном соотношении  $\text{ТЭОС} : \text{H}_2\text{O} : \text{HCl} = 1 : 10 : 0.001$  при интенсивном перемешивании смеси механической мешалкой. Начальная температура гидролиза составляла  $20^\circ\text{C}$ , конечная —  $50^\circ\text{C}$  (экзотермическая реакция). Полученный золь выливался в пластмассовую литьевую форму после нейтрализации кислотной среды до  $\text{pH} = 6-6.5$  с помощью раствора аммиака с концентрацией  $0.1 \text{ N}$ . Образование твердого геля протекало в течение  $20-30 \text{ min}$  самопроизвольно, после чего литьевые формы заливались дистиллированной водой для промывки и первого этапа созревания ( $t = 20-25^\circ\text{C}$ ). Время созревания —  $3 \text{ h}$ . Второй этап созревания осуществлялся в термощкафу при температуре  $60^\circ\text{C}$  в течение  $24 \text{ h}$  в закрытой форме. Далее гели сушились в течение  $24-48 \text{ h}$  в термощкафу с пористой крышкой и подвергались термообработке при  $650^\circ\text{C}$  в муфельной печи в воздушной атмосфере. В результате получалось прозрачное золь-гелевое стекло с узким распределением пор по размерам с максимумом  $50 \text{ \AA}$ .

Используемые в настоящей работе образцы пористого натриево-боросиликатного стекла в представлении модели хаотически расположенных сфер [5] обладают следующими характеристиками: средний диаметр пор —  $70 \text{ \AA}$ , концентрация —  $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , удельная поверхность —  $150 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ , суммарный объем пор —  $0.25-0.27 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ .

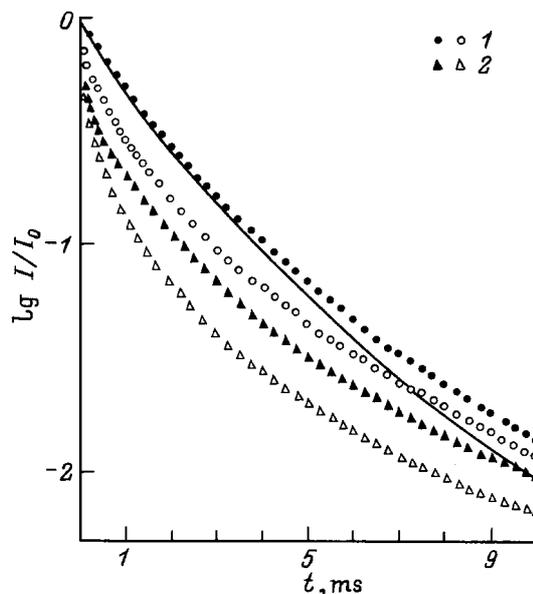
Бензальдегид очищался перегонкой в вакууме. Необходимое количество вещества растворялось в метилметакрилате. Инициатор полимеризации азо-изобутиронитрил добавлялся в метилметакрилат в концентрации 1 mg/ml. Образцы пористого стекла, выдержанные перед использованием в вакуумном шкафу в течение 1 h при температуре 150°C, помещались в готовый раствор. После обезгаживания в процессе не менее пяти циклов замораживание–откачка–размораживание образцы оставались в запаянной кювете в течение суток. Затем стекла извлекались из раствора, обмывались в чистом метилметакрилате, обсушивались и помещались в кювету, из которой откачивался воздух. Полимеризация достигалась нагреванием образцов до 50°C в течение 72 h.

Регистрация спектров люминесценции производилась на спектрометре СДЛ-2. Для исследования кинетики затухания фосфоресценции бензальдегида в качестве источника возбуждения использовался азотный лазер фирмы Lambda Physik ( $\lambda = 337$  nm). Полуширина импульса составляла 2.5 ns, пиковая мощность — менее 1 MW. Кинетика регистрировалась фотоэлектрически с использованием монохроматора SPM-2, фотоумножителя ФЭУ-118 и цифрового запоминающего осциллографа С9-8, связанного с ДВК-3. Представленные в работе кинетики получены в результате усреднения по 100 импульсам.

На рис. 1 представлены спектры фосфоресценции бензальдегида в полиметилметакрилате (ПММА), в матрице натриево-боросиликатное стекло–ПММА (НС–ПММА) и в матрице золь-гелевое стекло–ПММА (ЗГ–ПММА) при температуре 77 K. Из этого рисунка видно, что в матрицах ПС–ПММА спектры свечения имеют более размытую структуру и сдвинуты в коротковолновую сторону относительно спектра фосфоресценции бензальдегида в ПММА на 1–2 nm. Однако спектры свечения, полученные для матриц ПС–ПММА, отличаются не только от спектра фосфоресценции бензальдегида



**Рис. 1.** Спектры фосфоресценции бензальдегида в ПММА (штриховая линия), в матрице натриево-боросиликатное стекло–ПММА (сплошная линия) и в матрице золь-гелевое стекло–ПММА (пунктирная линия) при температуре 77 K. Концентрация бензальдегида  $C = 0.01$  mol/l.  $\lambda_{ex} = 350$  nm.

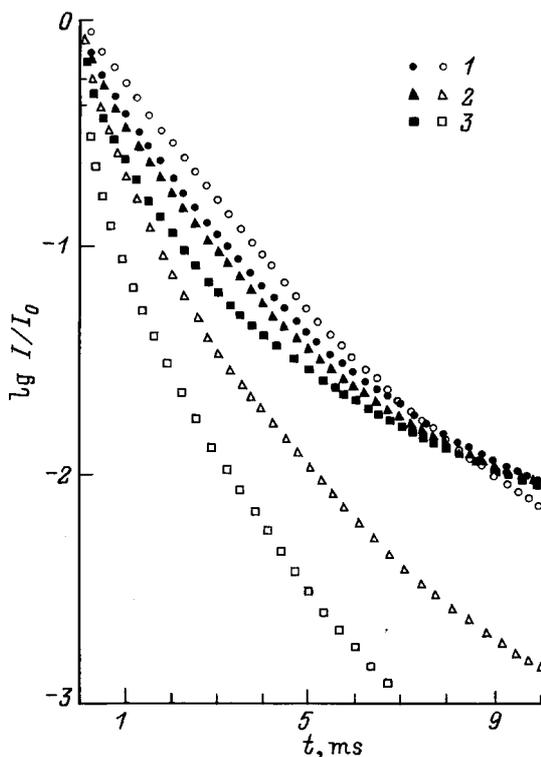


**Рис. 2.** Кинетики затухания фосфоресценции бензальдегида в ПММА (сплошная линия), в матрице натриево-боросиликатное стекло–ПММА (1) и в матрице золь-гелевое стекло–ПММА (2) при температуре 77 K. Темные значки соответствуют длине волны 400 nm, светлые — 600 nm.  $C = 0.01$  mol/l.

да в ПММА, но и сильно зависят от типа используемого пористого стекла. Так, в спектре свечения бензальдегида в матрице ЗГ–ПММА помимо структурного спектра, характерного для фосфоресценции бензальдегида в твердых растворах, наблюдается бесструктурный спектр с максимумом в области 500–600 nm.

Существенные различия наблюдаются и в кинетиках затухания фосфоресценции. Затухание фосфоресценции бензальдегида в ПММА характеризуется одной и той же кинетикой во всей области свечения. В матрицах ПС–ПММА кинетика затухания зависит от длины волны свечения. На рис. 2 представлены кинетики затухания фосфоресценции бензальдегида в различных матрицах, регистрируемые в области первой (коротковолновой) полосы и в области 600 nm. Как видно из этого рисунка, затухание люминесценции в области 600 nm происходит значительно быстрее. Как и в случае спектров фосфоресценции, кинетики ее затухания, полученные в разных типах пористых стекол, также различаются между собой. В матрице ЗГ–ПММА свечение затухает быстрее, чем в матрице НС–ПММА. Однако все кинетики, полученные для матриц ПС–ПММА, на больших временах характеризуются практически одним и тем же законом затухания. Из рис. 2 видно, что на больших временах затухание свечения происходит значительно медленнее, чем это имеет место в ПММА.

Исследование люминесценции пористых стекол показало, что в них отсутствуют центры, свечение которых могло бы привести к наблюдаемым результатам. Поэтому можно утверждать, что изменение спектрально-



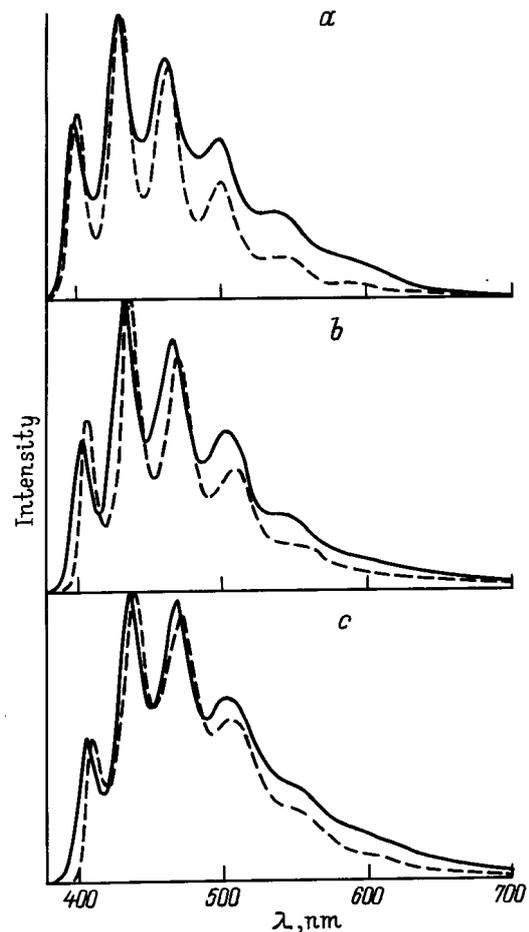
**Рис. 3.** Кинетики затухания фосфоресценции бензальдегида в ПММА (светлые значки) и в матрице натриево-боросиликатное стекло-ПММА (темные значки) при  $T = 77$  К. Концентрация бензальдегида (mol/l): 1 — 1, 2 — 3, 3 — 6.

кинетических характеристик фосфоресценции бензальдегида, имеющее место при переходе от матрицы ПММА к матрице ПС-ПММА, обусловлено взаимодействием молекул бензальдегида со стенками пористых стекол. Анализ экспериментальных результатов, представленных на рис. 1 и 2, дает основание считать, что в пористых стеклах имеются центры адсорбции по крайней мере двух типов. Взаимодействие молекул бензальдегида с одними из них приводит к уменьшению скорости затухания его фосфоресценции, а с другими — к противоположному результату. При этом изменяется и спектр свечения. И хотя спектры свечения, возникающего при взаимодействии молекул бензальдегида с этими центрами адсорбции матрицы, перекрываются между собой, центры их "тяжести" лежат в различных спектральных областях. Спектр свечения, характеризующегося более медленным затуханием, находится в области спектра фосфоресценции бензальдегида в ПММА. Спектр свечения с быстрым затуханием сильно сдвинут в длинноволновую сторону.

Интересная ситуация наблюдается при увеличении концентрации активатора в матрицах. Для бензальдегида в ПММА увеличение концентрации до 1 mol/l практически не сказывается на спектрально-кинетических характеристиках его фосфоресценции (рис. 1–4). Совсем другая картина наблюдается для матриц ПС-ПММА. Для

обоих типов используемых в работе пористых стекол имеет место уменьшение скорости затухания свечения в области 600 nm. Однако кинетики затухания свечения в области 400 nm ведут себя различным образом. В матрице ПС-ПММА увеличение концентрации бензальдегида до 1 mol/l сопровождается увеличением скорости затухания его фосфоресценции (рис. 3). В матрице же ЗГ-ПММА скорость затухания свечения уменьшается (рис. 5).

Уменьшение скорости затухания свечения в длинноволновой части спектра можно объяснить насыщением центров адсорбции пористых стекол, взаимодействие с которыми ведет к увеличению скорости затухания фосфоресценции. В результате этого происходит уменьшение доли молекул бензальдегида, взаимодействующих с данными центрами адсорбции, в общем числе молекул активатора. Этим же эффектом, по-видимому, обусловлено и уменьшение скорости затухания свечения в коротковолновой части спектра, наблюдаемое для матрицы ЗГ-ПММА. Действительно, из рис. 5 видно, что скорость затухания фосфоресценции бензальдегида в этой мат-



**Рис. 4.** Спектры фосфоресценции бензальдегида в ПММА (штриховая линия) и в матрице натриево-боросиликатное стекло-ПММА (сплошная линия) при  $T = 77$  К. Концентрация бензальдегида (mol/l): a — 1, b — 3, c — 6.

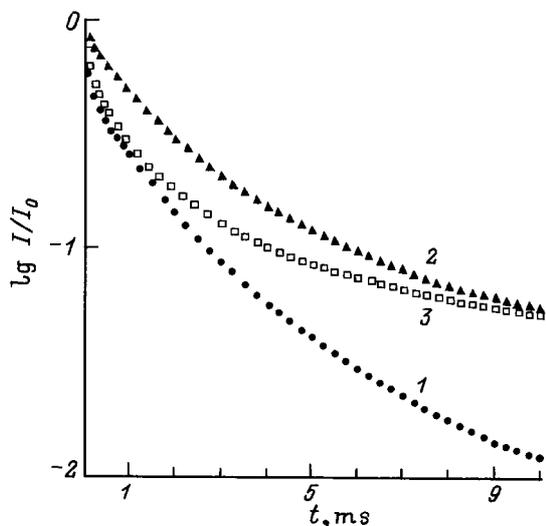


Рис. 5. Кинетики затухания фосфоресценции бензальдегида в матрице золь-гелевое стекло–ПММА при  $T = 77$  К. Концентрация бензальдегида (mol/l): 1 — 1, 2 — 3, 3 — 6.

рице продолжает уменьшаться с ростом концентрации вплоть до 3 mol/l. Наряду с уменьшением скорости затухания фосфоресценции бензальдегида с ростом его концентрации происходит уменьшение вклада в общий спектр люминесценции свечения в длинноволновой его части (500–600 nm). В спектре люминесценции образца с концентрацией бензальдегида  $C = 3$  mol/l оно практически отсутствует (рис. 6).

В случае натриево-боросиликатного стекла вклад в люминесценцию длинноволнового свечения, характеризуемого быстрым затуханием, значительно меньше, чем в случае золь-гелевого стекла (рис. 1). В кинетике затухания люминесценции, регистрируемой в максимуме первой полосы, отсутствует быстрая составляющая, характерная для матрицы ЗГ–ПММА (рис. 2). Более того, на начальном этапе затухания кинетика совпадает с кинетикой затухания фосфоресценции бензальдегида в ПММА. Увеличение скорости затухания фосфоресценции бензальдегида в матрице НС–ПММА при увеличении его концентрации до 1 mol/l можно объяснить, если предположить, что в процессе полимеризации метилметакрилата в пористом стекле с увеличением концентрации молекулы активатора начинают вытесняться из полимера к стенкам пор. В этом случае локальная концентрация активатора в матрице ПС–ПММА будет расти с увеличением его общей концентрации в растворе значительно быстрее, чем в ПММА. Достаточно высокая локальная концентрация может привести к эффектам концентрационного тушения [6], в то время как в полимерной матрице взаимодействие между молекулами еще отсутствует. Дальнейшее увеличение концентрации бензальдегида в матрице НС–ПММА ведет к еще большему увеличению скорости затухания фосфоресценции.

Естественно предположить, что данный процесс происходит и в матрице ЗГ–ПММА. Однако, по всей видимости, его влияние на кинетику затухания значительно слабее эффекта, связанного с уменьшением в люминесценции этих образцов доли быстро затухающего свечения (рис. 6). И только для концентраций бензальдегида, больших 3 mol/l, когда миграция триплетных возбуждений становится достаточно эффективной, наблюдается увеличение скорости затухания его фосфоресценции. Тот факт, что для концентраций бензальдегида, больших 1 mol/l, скорость затухания в матрице ПС–ПММА значительно меньше, чем в полимерной матрице, обусловлен низкой по сравнению с полимерной матрицей эффективностью транспорта энергии в матрице ПС–ПММА. Причины данного явления подробно обсуждаются в работе [1].

Имеется еще одно отличие спектров фосфоресценции бензальдегида в матрице ПС–ПММА от спектров в ПММА общее для обоих типов пористых стекол. Из рис. 1 видно, что в матрице ПС–ПММА спектры фосфоресценции бензальдегида сдвинуты относительно спектров в ПММА в коротковолновую область на 1–2 nm. С увеличением концентрации происходит увеличение величины относительного сдвига. Так, для образцов с концентрацией 6 mol/l она составляет уже 3–4 nm (рис. 4).

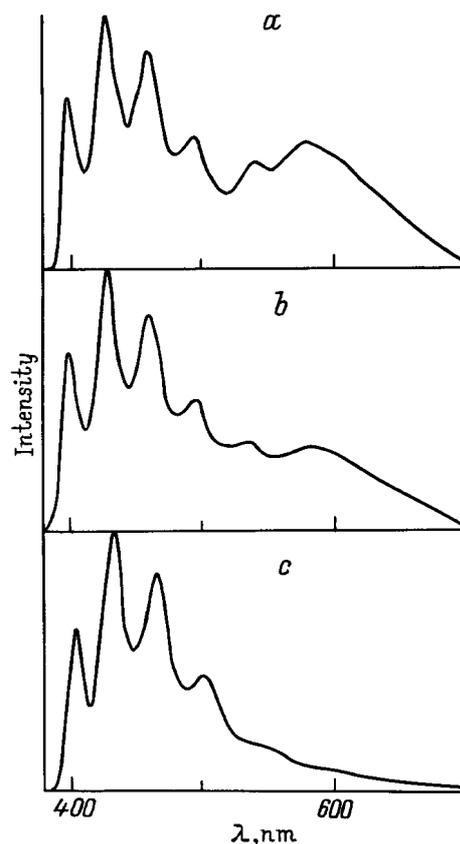


Рис. 6. Спектры фосфоресценции бензальдегида в матрице золь-гелевое стекло–ПММА при  $T = 77$  К. Концентрация бензальдегида (mol/l): a — 1, b — 2, c — 3.

Данный эффект можно объяснить с учетом сделанного выше предположения о том, что в процессе полимеризации метилметакрилата в пористом стекле происходит вытеснение молекул активатора к стенкам пор. Действительно, из работ [7–10] известно, что для этанольного раствора бензальдегида в пористом стекле изменение его концентрации не ведет к изменению положения спектра его флуоресценции относительно спектра, полученного для раствора в этаноле. В то же время с увеличением размера пор различие в спектрах уменьшается [9]. Такое поведение указывает на непостоянный характер связи молекул активатора с центрами адсорбции матрицы. Имеет место некоторое равновесное соотношение между "связанными" молекулами и "свободными". Доля "связанных" молекул в этом случае не должна существенно меняться с концентрацией активатора в растворе, но должна уменьшаться с увеличением диаметра пор. Из всего вышесказанного следует, что если в процессе полимеризации высококонцентрированных образцов имеет место вытеснение молекул бензальдегида к поверхности пор, то данный процесс должен сопровождаться увеличением доли непосредственно взаимодействующих с центрами адсорбции молекул по сравнению с низкоконцентрированными образцами. В этом случае и следует ожидать увеличения величины относительного сдвига спектров свечения с ростом концентрации.

Из всего вышесказанного следует, что, как и в случае растворов органических соединений в низкомолекулярных растворителях, введенных в пористое стекло, в матрице ПС–ПММА имеет место изменение спектрально-кинетических характеристик молекул активатора, обусловленное их взаимодействием со стенками пористых стекол. Однако указанные в начале статьи преимущества данных матриц перед образцами с низкомолекулярными растворителями и сухими образцами делают их наиболее перспективными для решения целого ряда практических задач.

## Список литературы

- [1] С.А. Багнич. Опт. и спектр. В печати.
- [2] Chemical Processing of Advanced Material / Ed. L.L. Henon, J.K. West. Wiley, N.Y. (1992).
- [3] C.J. Brinker, G.W. Scherer. Sol-Gel Science. Academic Press, N.Y. (1989).
- [4] О.С. Молчанова. Натриево-боросиликатные и пористые стекла. М. (1961). 162 с.
- [5] Л.И. Хейфец, А.В. Неймарк. Многофазные процессы в пористых средах. М. (1989). 320 с.
- [6] А.И. Бурштейн. УФН **143**, 4, 553 (1984).
- [7] С.А. Багнич, В.Н. Богомолов, Д.А. Курдюков, П.П. Першукевич. ФТТ **37**, 10, 2979 (1995).
- [8] С.А. Багнич, П.П. Першукевич. ФТТ **37**, 12, 3655 (1995).
- [9] С.А. Багнич, И.М. Мельниченко, Е.Н. Подденежный, В.В. Невзоров, А.А. Алексеев. Опт. и спектр. **79**, 6, 936 (1995).
- [10] С.А. Багнич. Опт. и спектр. **80**, 5, 773 (1996).