

Спектрально-люминесцентные и прочностные свойства родамин 6Ж-содержащих кремнеземных гель-пленок

© Г.Е. Малашкевич, Е.Н. Подденежный*, И.М. Мельниченко*, В.Б. Прокопенко*, Д.В. Демьяненко*

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

*Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины,
246699 Гомель, Белоруссия

(Поступила в Редакцию 26 мая 1997 г.)

В окончательной редакции 16 сентября 1997 г.)

Синтезированы и исследованы кремнеземные гель-пленки, окрашенные на стадии золь родамином 6Ж. Показано, что с повышением его концентрации происходит разрыхление матрицы в результате интенсификации процесса образования ассоциатов красителя, уменьшение квантового выхода люминесценции и повышение спектрально-люминесцентной чувствительности таких пленок к парам высоколетучих органических растворителей.

Окрашенные органическими красителями кремнеземные гель-пленки имеют неплохие перспективы использования в качестве светофильтров [1], и фотохимических сенсоров [2,3]. Не исключено их использование также в квантовой электронике и солнечной энергетике [4]. К сожалению, отсутствуют публикации, в которых излагались бы комплексные исследования спектрально-люминесцентных и прочностных свойств таких пленок, позволяющие составить представление об их практической значимости. Не встречались нам и сообщения об особенностях их инфракрасных спектров. Кроме того, сравнительно недавнее начало исследований в этой области при наличии широких возможностей варьирования химической технологии изготовления подобных пленок делает полезной каждую новую информацию.

Целью настоящей работы являлось выяснение на примере пленок с родамином 6Ж, Р6Ж особенностей встраивания красителя в пленочную кремнеземную гель-матрицу и возможностей создания стеклоорганических светофильтров и сенсоров с высокими оптической плотностью и спектрально-люминесцентной чувствительностью к температуре и парам органических растворителей. Параллельно мы попытались выяснить влияние концентрации введенного красителя на механическую прочность и водостойкость полученных пленок.

1. Образцы и методика эксперимента

Процесс приготовления пленок включал в себя гидролиз тетраэтилортосиликата в водно-спиртовом растворе соляной кислоты до получения золя (молярное соотношение $H_2O:Si(OC_2H_5)_4$ составляло 10 : 1), затем выдержку этого золя в течение недели и последующее растворение в нем органического красителя. Методом центрифугирования красительсодержащий золь наносился на подложку (кварцевую либо кремниевую); термообработка полученных пленок производилась при различных температурах (T_{tr}) в течение 5 min. При получении золь-пленок сразу после центрифугирования

подложка с пленкой накрывалась однотипной подложкой и герметизировалась по краям специальной пастой.

Контроль толщины пленки проводился на профилографе-профилометре с погрешностью $\pm 10\%$. Вымываемость красителя контролировалась по отношению разности интегральных интенсивностей поглощения до и после выдержки пленок в проточной воде в течение 4 h к первоначальной. Тест на механическую прочность (по количеству циклов скольжения, необходимых для полного стирания пленки) осуществлялся при нагрузке 0.3 kg с помощью резинового наконечника через батистовую прокладку в присутствии спирта.

Спектры поглощения регистрировались с помощью спектрофотометров «Beckman-UV5270» и UR-2. Во всех случаях в канал сравнения помещались однотипные подложки одинаковой толщины. Спектры люминесценции регистрировались с помощью спектрофлуориметра СДЛ-2, исправлялись с учетом спектральной чувствительности системы регистрации и представлялись в виде зависимости числа квантов люминесценции на единственный интервал длин волн от длины волны $dn(\lambda)/d\lambda$. Измерения проводились при фронтальной геометрии возбуждения и регистрации.

Квантовый выход люминесценции η определялся по известной методике [5], основанной на сравнении площадей под исправленными спектрами люминесценции опытных образцов и эталона с учетом показателей преломления и долей возбуждающего излучения, поглощенных образцами. В качестве эталона использовался раствор Р6Ж в этаноле с концентрацией 10^{-5} mol/l, который обеспечивает $\eta = 0.94$ [6]. Возбуждение образцов осуществлялось на просвет. Значение показателя преломления определялось по известной спектроскопической методике [7].

2. Результаты

Профилометрический контроль полученных гель-пленок показал, что их толщина находится в пределах 0.19–0.21 μm . Она слабо увеличивается с повыше-

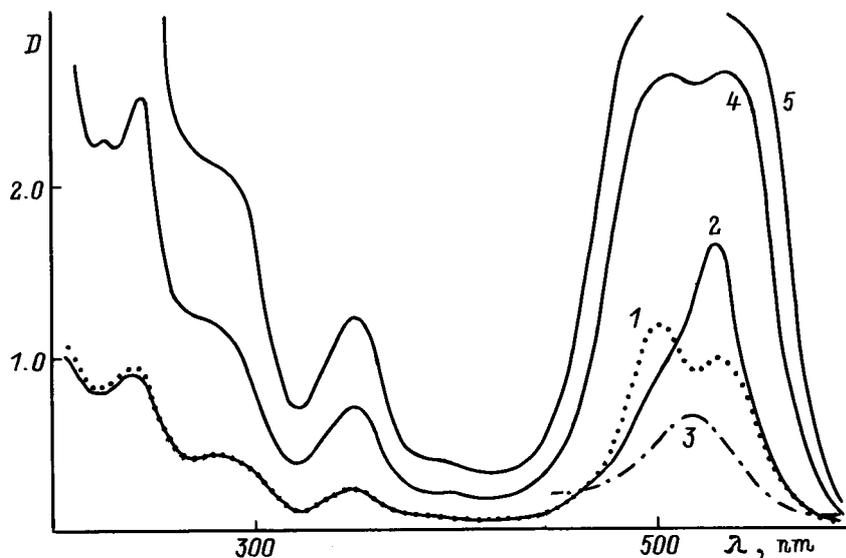


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения нелегированной и Р6Ж-содержащих гель-пленок. $C_{\text{dye}} = 0$ (1), 3 (2) и 12.5 mass.% (3). $T_{\text{tr}} = 300^\circ\text{C}$. $T = 22^\circ\text{C}$. Толщина пленок составляет 0.2 μm . Интенсивности спектров в области $2400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ увеличены в 2 раза.

нием вводимой в золь концентрации красителя C_{dye} и незначительно (не более 15%) уменьшается с увеличением T_{tr} . Максимальная износостойкость реализуется при $T_{\text{tr}} = 300^\circ\text{C}$ и низких концентрациях Р6Ж: при $C_{\text{dye}} = 1\text{ mass.}\%$ пленка выдерживает $5 \cdot 10^3$ циклов скольжения, а при предельной величине $C_{\text{dye}} = 12.5\text{ mass.}\%$ — около 250 циклов. Вымываемость красителя при $C_{\text{dye}} = 1\text{ mass.}\%$ не превышает 5% и также многократно увеличивается с повышением C_{dye} . Однако при нанесении на пленку с $C_{\text{dye}} = 12.5\text{ mass.}\%$ нелегированной кремнеземной гель-пленки с последующей термообработкой при $T_{\text{tr}} = 300^\circ\text{C}$ механическая прочность такой комбинированной пленки и ее стойкость к вымыванию красителя не хуже, чем у пленки с $C_{\text{dye}} = 1\text{ mass.}\%$.

На рис. 1 изображены инфракрасные спектры поглощения нелегированной и Р6Ж-содержащих гель-пленок с различными C_{dye} и одинаковой $T_{\text{tr}} = 300^\circ\text{C}$. Видно, что в спектре нелегированной пленки (кривая 1) наблюдаются сравнительно широкая и слабоинтенсивная полоса при 3400 cm^{-1} , интенсивная двугорбая полоса с максимумом при 1075 cm^{-1} и слабоинтенсивная полоса при 945 cm^{-1} . Для пленки с $C_{\text{dye}} = 3\text{ mass.}\%$ имеет место батохромный сдвиг приблизительно на 50 cm^{-1} максимума полосы при 3400 cm^{-1} с уширением ее со стороны низких частот (кривая 2). Одновременно наблюдаются батохромный сдвиг приблизительно на 7 cm^{-1} максимума наиболее интенсивной полосы с заметным уширением ее со стороны низких частот, усиление полосы при 945 cm^{-1} и ее сдвиг на 15 cm^{-1} в высокочастотную сторону, а также появление слабоинтенсивных относительно узких полос в области $1100\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$. При повышении C_{dye} до 12.5 mass.% имеют место деформация и усиление полос в области $1000\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, увеличение интенсивности

и появление дополнительных максимумов на низкочастотном "крыле" полосы при 3350 cm^{-1} , усиление и дальнейший гипсохромный сдвиг полосы при 960 cm^{-1} , а также явное проявление в спектре полосы при 880 cm^{-1} (кривая 3). Кроме того, для легированных пленок наблюдаются весьма слабоинтенсивные узкие полосы в области $3570\text{--}3940\text{ cm}^{-1}$, которые усиливаются с увеличением C_{dye} и времени выдержки во влажной атмосфере. При уменьшении T_{tr} наблюдаются главным образом небольшое (до 30%) усиление отмеченных групп высокочастотных полос, а также полос при 3400 и 945 cm^{-1} и ослабление полосы при 1075 cm^{-1} .

На рис. 2 изображены спектры поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях Р6Ж-содержащих золь- и гель-пленок с различными C_{dye} и T_{tr} . Видно, что золь-пленка с $C_{\text{dye}} = 1\text{ mass.}\%$ характеризуется интенсивной широкой полосой с максимумом при 500 nm , в длинноволновой части которой имеется "плечо" при 530 nm , и рядом перекрывающихся полос в ультрафиолетовой области (кривая 1). Сушка этой золь-пленки ведет к ослаблению коротковолновой компоненты полосы поглощения в видимой области за счет усиления ее длинноволновой компоненты, которая достигает своей максимальной интенсивности при $T_{\text{tr}} = 300^\circ\text{C}$ (кривая 2). При $T_{\text{tr}} = 360^\circ\text{C}$ имеют место значительное ослабление поглощения красителя и сдвиг максимума рассматриваемой полосы в коротковолновую сторону к 515 nm (кривая 3). Двукратное снижение C_{dye} при неизменном $T_{\text{tr}} = 300^\circ\text{C}$ практически не отражается на форме спектральных полос и сопровождается пропорциональным ослаблением поглощения. Наоборот, при увеличении C_{dye} сверх 1 mass.% наблюдаются усиление коротковолновой составляющей полосы поглощения в видимой области и уменьшение ее удельной интен-

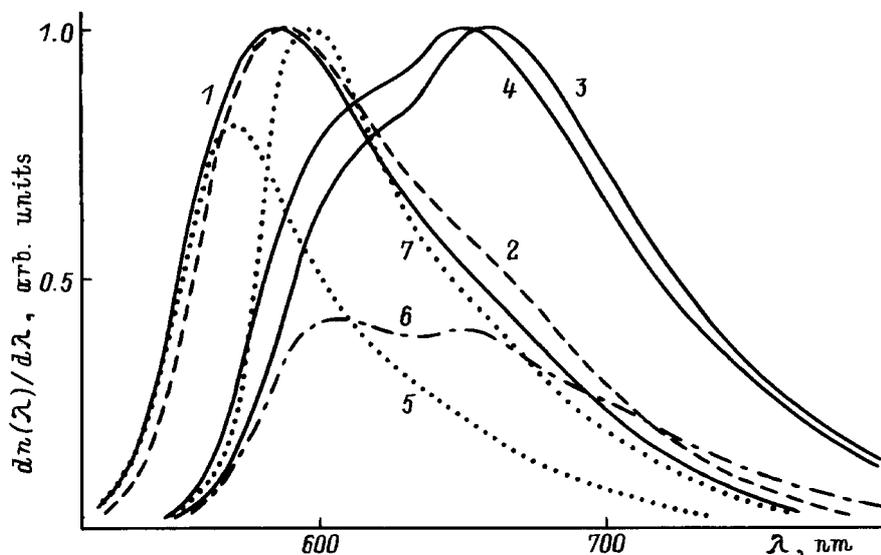


Рис. 2. Спектры поглощения РБЖ-содержащих золь- (1) и гель-пленок (2–5). $C_{\text{dye}} = 1$ (1–3), 6 (4) и 12.5 mass.% (5). $T_{\text{tr}} = 22$ (1), 300 (2, 4, 5) и 360°C (3). $T = 22^\circ\text{C}$. Толщина гель-пленок составляет $0.2 \mu\text{m}$. Интенсивности спектров 1–3 увеличены в 2 раза.

сивности $I_{\text{dye}} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} D(\lambda) d\lambda / C_{\text{dye}}$, где $\lambda_1 = 440 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 580 \text{ nm}$. При $C_{\text{dye}} = 6 \text{ mass.}\%$ эта полоса значительно уширяется (кривая 4), а значение ее I_{dye} снижается на 20% по сравнению с одноименным параметром для кривой 2. При $C_{\text{dye}} = 12.5 \text{ mass.}\%$ обеспечивается практически полное поглощение света в области 490–530 nm и короче 260 nm и происходит дальнейшее уменьшение I_{dye} (кривая 5). Длительное (около суток) хранение пленок с $C_{\text{dye}} > 1 \text{ mass.}\%$ во влажной атмосфере сопровождается заметным усилением коротковолновой и ослаблением длинноволновой компонент полосы видимого поглощения.

На рис. 3 изображены спектры люминесценции РБЖ-содержащих гель-пленок на воздухе и в насыщенных парах пиридина при различных температурах. Видно, что для находящейся на воздухе пленки с $C_{\text{dye}} = 0.5 \text{ mass.}\%$ при длине волны возбуждения $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$ и $T = 22^\circ\text{C}$ рассматриваемый спектр представлен асимметричной полосой с максимумом в области 585 nm (кривая 1). Сканирование λ_{exc} по спектру поглощения изменением положения и формы этой полосы практически не сопровождается. Увеличение C_{dye} до 1 mass.% ведет к небольшому батохромному смещению полосы люминесценции и появлению перегиба в ее длинноволновой части (кривая 2). Для пленки с $C_{\text{dye}} = 12.5 \text{ mass.}\%$ при $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$ имеют место значительный батохромный сдвиг полосы люминесценции и появление на ней нового максимума при 660 nm (кривая 3). Кроме того, для этой пленки наблюдаются смещение и деформация спектра при изменении λ_{exc} (ср. кривые 3 и 4). Повышение температуры пленок до 110°C ведет к ослаблению люминесценции с одновременным гипсохромным сдвигом ее полосы при малом C_{dye} (кривая 5) и перераспределением интенсивности в пользу коротковолновой компоненты при большом C_{dye}

(кривая 6). Присутствие паров пиридина слабо отражается на контуре полосы люминесценции гель-пленок с $C_{\text{dye}} < 6 \text{ mass.}\%$, однако при $C_{\text{dye}} = 12.5 \text{ mass.}\%$ наблюдаются заметный гипсохромный сдвиг полосы люминесценции и значительное ослабление ее длинноволновой компоненты (кривая 7). С повышением температуры насыщенных паров растворителя аналогичное изменение спектра наблюдается и для пленок с $C_{\text{dye}} < 6 \text{ mass.}\%$.

На рис. 4 изображены зависимости квантового выхода люминесценции РБЖ-содержащих гель-пленок на воздухе и в парах пиридина от C_{dye} и T при $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$. Видно, что при $C_{\text{dye}} = 0.5 \text{ mass.}\%$ и $T = 22^\circ\text{C}$ зна-

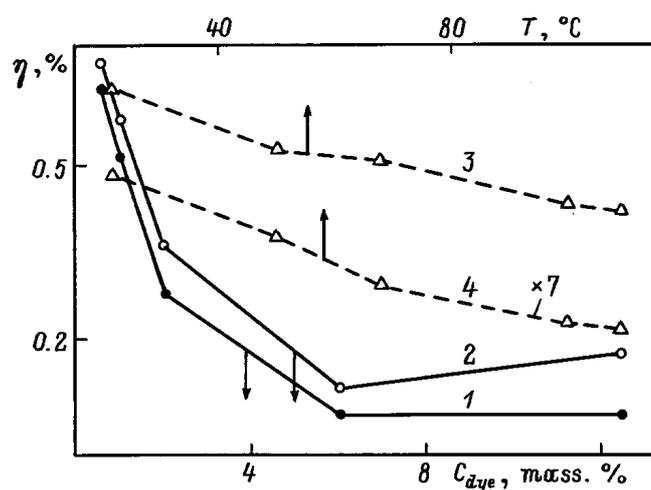


Рис. 3. Спектры люминесценции РБЖ-содержащих гель-пленок на воздухе (1–6) и в насыщенных парах пиридина (7). $C_{\text{dye}} = 0.5$ (1, 5), 1 (2) и 12.5 mass.% (3, 4, 6, 7). $\lambda_{\text{exc}} = 350$ (1–3, 5–7) и 520 nm (4). $T_{\text{tr}} = 300^\circ\text{C}$. $T = 22$ (1–4, 7) и 110°C (5, 6). Интенсивности спектров 5 и 6 даны относительно спектров 1 и 3 соответственно.

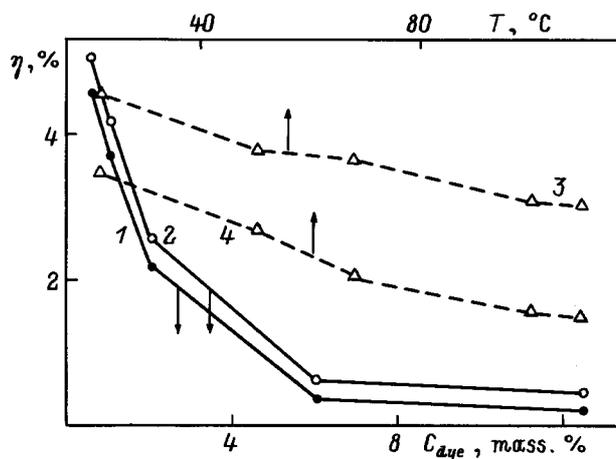


Рис. 4. Концентрационная и температурная зависимости квантового выхода люминесценции Р6Ж-содержащих гель-пленок на воздухе (1, 3, 4) и в насыщенных парах пиридина (2). $C_{\text{dye}} = 0.5$ (3) и 6 mass.% (4). $T_{\text{tr}} = 300^\circ\text{C}$. $T = 22^\circ\text{C}$ (1, 2).

чение η на воздухе составляет около 0.6% и уменьшается с увеличением степени легирования до 0.07% при $C_{\text{dye}} \geq 6$ mass.% (кривая 1). В парах пиридина происходит небольшое повышение абсолютного значения η , причем оно также уменьшается с увеличением C_{dye} в диапазоне 0.5–6 mass.% и возрастает при $C_{\text{dye}} = 12.5$ mass.% (кривая 2). Нагревание пленок на воздухе сопровождается уменьшением η . При этом для пленки с $C_{\text{dye}} = 0.5$ mass.% (кривая 3) такое уменьшение заметно меньше, чем для пленки с $C_{\text{dye}} = 6$ mass.% (кривая 4). Заметим, что нагревание пленок в насыщенных парах пиридина и этанола сопровождается увеличением η в несколько раз и вымыванием красителя из пленки.

3. Обсуждение результатов

Наблюдающиеся в инфракрасном спектре нелегированной гель-пленки (кривая 1 на рис. 1) полосы при 3400, 1075 и 940 cm^{-1} обусловлены основными валентными колебаниями ОН-групп и антисимметричными колебаниями связей Si–O и Si–O⁻ соответственно [8]. Батохромный сдвиг полосы при 3400 cm^{-1} для пленки с небольшим C_{dye} (кривая 2) может свидетельствовать об уменьшении длины водородных связей [9], а аналогичный сдвиг полосы при 1075 cm^{-1} логично связать с удлинением и разрывом связей Si–O [10]. В пользу такого разрыва свидетельствует и усиление полосы при 940 cm^{-1} , а ее смещение в высокочастотную сторону позволяет предположить укорочение связей Si–O⁻. Существенное усиление полосы, связанной с центрами неместикового кислорода, и явное проявление в спектре полосы при 880–920 cm^{-1} , соответствующей трехкоординированному кислороду [8], для пленки с предельной C_{dye} (кривая 3) являются результатом дальнейшего разрушения матрицы. На это же указывает и многократное усиление полосы, обусловленной ОН-группами, поскольку при

разрыве связей Si–O образуются свободные радикалы, взаимодействующие с атмосферной влагой. В таком случае должны наблюдаться дальнейший низкочастотный сдвиг и ослабление полосы, соответствующей колебанию связей Si–O. Очевидно, эта полоса проявляется на кривой 3 в виде "плеча" при 1055 cm^{-1} . Экранирующая ее полоса, как и серия полос в области 110–180 cm^{-1} , судя по сходству их со спектром поглощения Р6Ж в KBr, связана с колебаниями молекул красителя. По-видимому, данные молекулы ответственны также за появление дополнительного максимума при 2950 cm^{-1} , приписываемого валентным колебаниям связей C–H [11]. Связанное с их введением разрушение матрицы способствует усилению слабоинтенсивных полос в области 3570–3940 cm^{-1} , значительную часть из которых можно отнести к основным и составным колебаниям различных типов гидроксильных групп на поверхности пленки [11,12]. Полагая для исследованных пленок справедливым соотношение $C_{\text{OH}} = 0.01k_{\text{OH}}$ (mass.%) [13], где k_{OH} — пиковый показатель поглощения при 3400 cm^{-1} , находим, что в нелегированных и слаболегированных пленках C_{OH} составляет около 60%. Вычисление этой величины позволяет оценить соотношения объемной концентрации ОН-групп и атомов кремния по формуле $N_{\text{OH}}/N_{\text{Si}} = C_{\text{OH}}M(\text{SiO}_2)/C(\text{SiO}_2)M_{\text{OH}}$, где M — соответствующие молекулярные веса. Полученное в результате такой оценки соотношение $N_{\text{OH}} \approx 5N_{\text{Si}}$ дает основание представить структуру подобной пленки в виде слабо пересеченной сетки, пронизанной порами, заполненными структурно-связанной водой, остатками органики и молекулами введенного красителя.

Интенсивная полоса в видимой части спектра поглощения Р6Ж-содержащих гель-пленок (рис. 2) обусловлена $S_1 \leftarrow S_0$ -переходами молекул красителя и является основной функциональной полосой при использовании этих пленок в качестве светофильтров. "Спектроскопическое поведение" указанной полосы в зависимости от C_{dye} достаточно хорошо изучено; и установлено, что оно определяется соотношением в матрице мономеров, димеров и более сложных ассоциатов. При этом для мономерной формы Р6Ж в подобных матрицах наблюдалась $S_1 \leftarrow S_0$ -полоса с максимумом при 534 nm [4]. Для ассоциатов характерно расщепление ее на две компоненты, обусловленные переходами из основного состояния на связывающие и антисвязывающие орбитали возбужденного [4]. Причем в спектре димеров наиболее интенсивной оказывается длинноволновая компонента, которая обычно не несколько nm смещена в красную сторону относительно полосы поглощения мономеров [14]. Спектр сложных ассоциатов характеризуется обратным соотношением интенсивностей этих компонент и небольшим изменением положения их максимумов [14].

Исходя из изложенного и формы кривой 1, можно полагать, что в золь-пленке преобладают сложные ассоциаты молекул Р6Ж. Ослабление коротковолновой компоненты $S_1 \leftarrow S_0$ -полосы при превращении золь-пленки в гель-пленку свидетельствует об умень-

шении концентрации последних в результате образования в матрице силанольными (Si–OH) и силоксановыми (Si–O–Si) группами "клетей" [15], в которые встраиваются молекулы красителя. Дальнейшее уменьшение концентрации этих ассоциатов в результате термообработки логично объяснить удалением из пленки остаточных молекул воды, которые участвуют в их образовании посредством водородных связей [4], и сокращением размеров "клетей" в результате замещения ионов гидроксила мостиковым кислородом по реакции $\equiv \text{Si}-\text{OH} + \text{HO}-\text{Si} \equiv \rightarrow \equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv + \text{H}_2\text{O} \uparrow$. Однако возможности повышения T_{tr} ограничены, так как уже приблизительно при 360°C происходит термическое разрушение красителя, проявляющееся в сильном ослаблении поглощения (ср. кривые 2 и 3). Практически неизменное значение I_{dye} при уменьшении C_{dye} ниже 1 mass.% указывает на небольшую степень ассоциации молекул Р6Ж в таких пленках. Наоборот, увеличение относительной интенсивности коротковолновой компоненты $S_1 \leftarrow S_0$ -полосы с повышением C_{dye} сверх этого значения (ср. кривые 2 и 4) свидетельствует, что прочности "клетей" уже недостаточно для предотвращения образования ассоциатов молекул Р6Ж. Аналогичный эффект, наблюдающийся при выдержке гель-пленок во влажной атмосфере, свидетельствует об их достаточно высокой сорбционной способности по отношению к молекулам воды.

Существенная зависимость спектра люминесценции Р6Ж-содержащих гель-пленок от C_{dye} (рис. 3) находится в согласии с описанным концентрационным ходом степени ассоциации молекул красителя. Так, полосу люминесценции гель-пленки с $C_{dye} = 0.5 \text{ mass.}\%$ (кривая 1) следует приписать $S_1 \leftarrow S_0$ -переходам его мономеров. Отсутствие изменения положения и формы этой полосы от λ_{exc} свидетельствует о ее однородном уширении. Наличие небольшого перегиба в длинноволновой части рассматриваемой полосы при $C_{dye} = 1 \text{ mass.}\%$ (кривая 2) и значительное увеличение относительной интенсивности соответствующей ему компоненты при дальнейшем увеличении C_{dye} (кривая 3) обусловлены люминесценцией сложных ассоциатов [14]. Сопутствующий увеличению C_{dye} батохромный сдвиг мономерной компоненты полосы люминесценции свидетельствует о затруднении переориентации структурных элементов "клетей", окружающих молекулу красителя, за время жизни возбужденного состояния последней. Следствием такого затруднения является появление неоднородного уширения полосы люминесценции высоколегированных пленок, на которое указывает ее смещение при изменении λ_{exc} (ср. кривые 3 и 4). Перераспределение интенсивности этой полосы в пользу коротковолновой компоненты при нагревании пленки (кривая 6) указывает на разрушение ассоциатов молекул красителя. Аналогичный эффект, наблюдаемый при помещении ее в пары пиридина (кривая 7), можно объяснить сорбированием молекул растворителя пленкой и образованием ими сольватных оболочек вокруг молекул Р6Ж, препятствующих их ассоциации. Что касается сужения $S_1 \rightarrow S_0$ -полосы слаболегированной пленки

при увеличении температуры, то оно свидетельствует об уменьшении искажений молекул Р6Ж под влиянием матрицы. Это можно связать с тепловым расширением последней и увеличением подвижности ее структурных элементов, что способствует занятию молекулами красителя положения с менее неоднородным окружением.

Наиболее вероятной причиной низкого η исследованных Р6Ж-содержащих гель-пленок (рис. 4) представляется наличие миграции энергии возбуждения мономеров на нелюминесцирующие димеры [14] и слаболюминесцирующие сложные ассоциаты. Действительно, полагая изменение сечения полосы поглощения $S_2 \leftarrow S_0$ ($\lambda_{max} \approx 350 \text{ nm}$) при переходе от раствора ($\sigma \approx 3.8 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ [16]) к гель-пленке незначительным, несложно определить, что объемная концентрация Р6Ж в пленке с $C_{dye} = 0.5 \text{ mass.}\%$ близка к $3.2 \cdot 10^{20} \text{ molecules/cm}^3$. В таком случае расстояние между центрами его молекул в предположении их сферичности и статистически равномерного распределения по объему составляет $R = (4\pi N_{dye}/3)^{-1/3} \approx 9.1 \text{ \AA}$. Эта величина оказывается меньше размера мономерных молекул Р6Ж ($\sim 10 \text{ \AA}$ [15]), что позволяет предполагать даже в такой слабоокрашенной пленке существование димеров с эффективным стоком на них энергии возбуждения. Заметим, что заключение об образовании в данной пленке димеров подтверждается и наличием в спектре возбуждения ее люминесценции провалов при 505 и 535 nm. Способствовать снижению η может и малое pH матрицы [17] из-за использования кислого золя. Учитывая слабую термостабильность ассоциатов Р6Ж [18], логично было ожидать увеличения η , с повышением температуры. Наблюдаемый же в эксперименте обратный температурный ход η (см. кривые 3 и 4) можно объяснить образованием нелюминесцирующих эксимеров, которые возникают при столкновениях в результате температурных колебаний возбужденных и невозбужденных мономерных молекул [19]. Заметное увеличение η (ср. кривые 1 и 2) для высоколегированных пленок при помещении их в пары пиридина подтверждает сделанное выше заключение о сильном разрыхлении матрицы с увеличением C_{dye} и образовании молекулами растворителя сольватных оболочек вокруг молекул Р6Ж.

Таким образом, в результате проведенной работы показана возможность создания пленочных стеклоорганических светофильтров с высокой оптической плотностью и приемлемыми эксплуатационными параметрами. Установлено, что введение молекул красителя в исследованные кремнеземные гель-пленки сопровождается их разрыхлением путем удлинения и разрыва связей Si–O из-за образования димеров и более сложных ассоциатов этих молекул. Высокая гигроскопичность и слабая пересеченность структурной сетки высоколегированных пленок допускают образование сольватных оболочек вокруг молекул красителя молекулами паров высоколетучих растворителей. Это способствует увеличению их квантового выхода люминесценции с одновременным гипсохромным сдвигом ее спектра и позволяет использовать эти пленки

в качестве соответствующих люминесцентных датчиков. Повышение температуры термообработки препятствует разрыхлению матрицы и снижает долю ассоциатов красителя, однако при высоких концентрациях Р6Ж не может полностью компенсировать негативное влияние последних.

Список литературы

- [1] I.J.M. Snijkers-Hendriks, J. van de Ven. Proc. XVI Int. Congress on Glass. Beijing (1995). V. 4. P. 9.
- [2] V. Chernyak, R. Reisfeld, R. Gvishi, D. Venezky. Sensor. Mater. **2**, 177 (1990).
- [3] V. Chernyak, R. Reisfeld. Sensor. Mater. **4**, 195 (1993).
- [4] R. Reisfeld, R. Zusman, Y. Cohen, M. Eyal. Chem. Phys. Lett. **147**, 2–3, 142 (1988).
- [5] С. Паркер. Фотолюминесценция растворов. Мир, М. (1972). 510 с.
- [6] А.В. Бутенин, Б.Я. Коган, Н.В. Гундобин. Опт. и спектр. **47**, 5, 1022 (1979).
- [7] Г.Е. Малашкевич, Н.В. Овчаренко, Т.В. Смирнова, А.Г. Базылев, Л.А. Мелешенко, А.С. Гигевич, А.В. Мазовко, В.В. Пантелеев. ФХС **17**, 1, 52 (1991).
- [8] А.Р. Силинь, А.Н. Трухин. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO₂. Зинатне, Рига (1985). С. 159.
- [9] В.Л. Мамошин, В.Г. Архипов, П.И. Булер, Л.В. Иванова. ФХС **13**, 4, 510 (1987).
- [10] И.И. Новак, К.Н. Куксенко, В.П. Пух. ФХС **1**, 6, 529 (1975).
- [11] Л. Литтл. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. Мир, М. (1969). 513 с.
- [12] А.В. Киселев, В.И. Лыгин. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. Наука, М. (1972). 459 с.
- [13] В.К. Леко, О.В. Мазурин. Свойства кварцевых стекол. Наука, Л. (1985). 165 с.
- [14] А.К. Чибисов, Г.А. Кецле, Л.В. Левшин, Т.Д. Славнова. Опт. и спектр. **38**, 1, 83 (1975).
- [15] D. Amir, D. Levy, R. Reisfeld. J. Phys. Chem. **88**, 24, 5956 (1984).
- [16] К. Дрексейдж, Т. Хэнш, Е. Иппен, Ф.П. Шефер, К. Шенк, Б.Б. Снэйвли. Лазеры на красителях / Под ред. Ф.П. Шефера. Мир, М. (1976). 329 с.
- [17] М.М. Снегов, И.И. Резникова, А.С. Черкасов. Опт. и спектр. **36**, 1, 96 (1974).
- [18] Л.В. Левшин, Е.Ю. Бехли, Т.Д. Славнова, В.И. Южаков. Опт. и спектр. **36**, 3, 503 (1974).
- [19] Б.М. Красовицкий, Б.М. Болотин. Органические люминофоры. Химия, М. (1984). 336 с.