

05:07:12

Влияние эффекта ”матричной памяти” на фотораспад молекул красителей, адсорбированных в пористом стекле

© В.Н. Бегер

С.-Петербургский государственный институт точной механики и оптики
(Технический университет)

Поступило в Редакцию 16 сентября 1997 г.

Экспериментально получены значения величин квантовых выходов фотораспада для нескольких лазерных красителей, адсорбированных в силикатном пористом стекле при разных концентрациях красителя. Обнаружена зависимость эффективности фотораспада адсорбированных молекул от способа введения красителей в пористые матрицы, в частности от вида растворителя, использованного для введения красителя в пористое стекло из растворов и затем удаленного из пор.

Фотостойкость лазерных красителей в пористых силикатных стеклах [1–4] является одним из наиболее важных параметров таких сред и определяет перспективность их использования в качестве твердотельных активных элементов перестраиваемых лазеров. Ранее было обнаружено, что эффективность фотораспада адсорбатов красителей часто оказывается весьма чувствительной к межмолекулярным взаимодействиям. В частности, была обнаружена существенная концентрационная зависимость квантового выхода фотораспада адсорбированных в пористом стекле молекул красителей [4], что может свидетельствовать о заметном влиянии индуктивно-резонансных взаимодействий адсорбированных молекул между собой на внутримолекулярные параметры, ответственные за стабильность молекулы при ее электронном возбуждении.

В то же время хорошо известно, что поверхность пор пористого стекла весьма неоднородна, в результате чего электронные спектры адсорбатов красителей (многие из которых обладают существенной сольватохромией и сольватофлуорохромией) в таких матрицах характеризуются значительным неоднородным уширением [5]. Поскольку вариации взаимодействий адсорбированных молекул с адсорбентом должны сказываться не только на положении энергетических уровней адсорби-

рованных молекул, но и на их фотостабильности, вполне естественно полагать, что величины квантовых выходов фотораспада молекул красителей в пористом стекле, полученные в эксперименте, отражают средние значения, характеризующие неоднородный ансамбль молекул адсорбата в целом. В то же время фактическая фотостабильность отдельных молекул, адсорбированных на участках поверхности с отличающимися свойствами (например, на участках с различной локальной кривизной), должна варьироваться в заметных пределах.

Более того, ранее было обнаружено, что характер распределения адсорбированных молекул красителя по неоднородной поверхности, формируемый при введении в пористое стекло растворов красителей, во-первых, существенно зависит от вида использованного растворителя и, во-вторых, часто сохраняется и после удаления растворителя из пор из-за очень низкой диффузионной подвижности молекул красителя в "сухих" матрицах [6,7]. Именно долговременное сохранение неравновесного характера распределения адсорбированных молекул на неоднородной поверхности в "сухих" матрицах и является причиной возникновения обнаруженных ранее эффектов "матричной памяти" [6,7]. Учитывая вышеизложенное, вполне естественно было предположить, что эффекты типа "матричной памяти" должны проявляться и в отношении эффективности фотораспада в неоднородном ансамбле молекул адсорбата. Таким образом, задачей настоящей работы было изучение влияния способа введения красителей в пористое стекло на фотостабильность получаемых адсорбатов.

В работе было проведено исследование фотостабильности нескольких лазерных красителей (оксазин 17, кумарин 7, кумарин 30), введенных в пористое стекло из различных растворителей (гептан, толуол, этанол) при разных концентрациях молекул красителя в пористых матрицах. Для определения величины квантового выхода фотораспада q производилось "выжигание" красителя лазерным излучением с длиной волны в области полосы поглощения соответствующего красителя и измерение динамики оптической плотности образцов $D(t)$ во времени. Использовалось излучение гелий-неонового лазера с длиной волны 632.8 nm (для оксазина 17) и излучение аргонового лазера с длиной волны 488.0 nm (для кумарина 7 и кумарина 30). Плотность мощности излучения лазеров, падающего на образцы, во всех случаях не превышала 100 mW/cm². Полученные результаты (вычисленные величины q на основе данных $D(t)$, по методике работы [4]) приведены в таблице. Видно, что фотостабильность адсорбатов красителей действительно

Величины квантовых выходов фотораспада молекул красителей, адсорбированных в пористом стекле, в зависимости от способа введения красителя в пористую матрицу

Краситель	Концентрация молекул красителя в матрице, cm^{-3}	Введение красителя в матрицу из следующих растворов		
		этанол	толуол	гептан
Оксазин 17	$5 \cdot 10^{16}$	8 ± 2	12 ± 3	15 ± 3
	10^{17}	15 ± 3	23 ± 4	30 ± 6
	$2 \cdot 10^{17}$	36 ± 6	53 ± 6	70 ± 10
Кумарин 7	$5 \cdot 10^{16}$	8 ± 2	10 ± 2	14 ± 3
	10^{17}	18 ± 4	25 ± 4	35 ± 6
	$2 \cdot 10^{17}$	45 ± 8	60 ± 6	85 ± 10
Кумарин 30	$5 \cdot 10^{16}$	9 ± 2	12 ± 3	15 ± 3
	10^{17}	20 ± 4	26 ± 4	30 ± 6
	$2 \cdot 10^{17}$	45 ± 8	65 ± 8	75 ± 10

оказалась зависящей от способа введения красителей в пористое стекло. При этом наименьшей фотостабильностью обладают адсорбаты, полученные введением красителей в пористое стекло из растворителей, имеющих (для данного красителя) наибольшую величину константы Генри (характеризующую равновесное значение отношения концентраций адсорбированных молекул и молекул в растворе красителя, введенного в поры матрицы). Ранее отмечалось [6], что использование растворов красителей на основе растворителей с большими константами Генри приводит к формированию адсорбатов с относительно небольшим неоднородным уширением электронных спектров и с преимущественной адсорбцией молекул на участках поверхности, характеризующихся наибольшей энергией адсорбции. В то же время растворы с низкими константами Генри формируют в пористом стекле более неоднородные ансамбли адсорбированных молекул, с расположением молекул красителя на участках поверхности как с большой, так и с малой энергией адсорбции. Заметим, что для физической адсорбции (преобладающей для использованных молекул красителей в использованных матрицах) наиболее эффективными оказываются участки поверхности пор с максимальной локальной кривизной. При этом не исключено, что адсорбция достаточно больших многоатомных молекул на таких участках поверх-

ности сопровождается своего рода "деформацией" молекул, приводящей не только к снижению квантового выхода флуоресценции [7], но и к увеличению вероятности распада молекулы при ее электронном возбуждении.

Увеличение концентрации адсорбированных молекул, как можно заметить, приводило не только к увеличению квантовых выходов фотораспада молекул адсорбата (этот эффект был обнаружен ранее [4]), но и к более заметной зависимости фотостабильности адсорбированных молекул от способа их введения в пористое стекло. Вполне вероятно, что это связано с тем, что использование различных растворителей формирует разные типы пространственного распределения адсорбированных молекул, отличающихся друг от друга, например, величиной фрактальной размерности (ранее было обнаружено, что распределение молекул красителя по объему пористого стекла носит фрактальный характер, причем часто с весьма низкой величиной фрактальной размерности [8,9]). Существенно, что для одних и тех же концентраций адсорбированных молекул, но разных величин фрактальной размерности, характеризующей тип их пространственного распределения в объеме адсорбента, вероятность процессов безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения оказывается различной. Следовательно, различной оказывается и вероятность ухода энергии электронного возбуждения на наименее стабильные молекулы в неоднородном ансамбле.

Список литературы

- [1] Альтишулер Г.Б., Дульнева Е.Г., Мешковский И.К., Крылов К.И. // Журн. прикл. спектр. 1982. Т. 36. № 4. С. 592–599.
- [2] Земский В.И., Мешковский И.К. // Письма в ЖТФ. 1983. Т. 9. В. 17. С. 1029–1031.
- [3] Боярский К.К., Воробьев А.Ю., Земский В.И., Колесников Ю.Л., Мешковский И.К. // Опт. и спектр. 1988. Т. 65. В. 4. С. 909–912.
- [4] Бегер В.Н. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 21. С. 29–33.
- [5] Земский В.И., Сечкарев А.В., Стуклов И.Г., Дейнека Г.Б. // Опт. и спектр. 1990. Т. 69. В. 5. С. 1024–1029.
- [6] Бегер В.Н., Сечкарев А.В. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. В. 19. С. 83–86.
- [7] Бегер В.Н. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 11. С. 27–30.
- [8] Бегер В.Н., Земский В.И., Колесников Ю.Л., Мешковский И.К., Сечкарев А.В. // Опт. и спектр. 1989. Т. 66. В. 1. С. 120–125.
- [9] Сечкарев А.В., Бегер В.Н. // Изв. АН Сер. химич. 1995. № 7. С. 1284–1288.