

02;11

Управление спектральными характеристиками молекул органических красителей, адсорбированных в пористом стекле, путем предварительного химического модифицирования поверхности пор

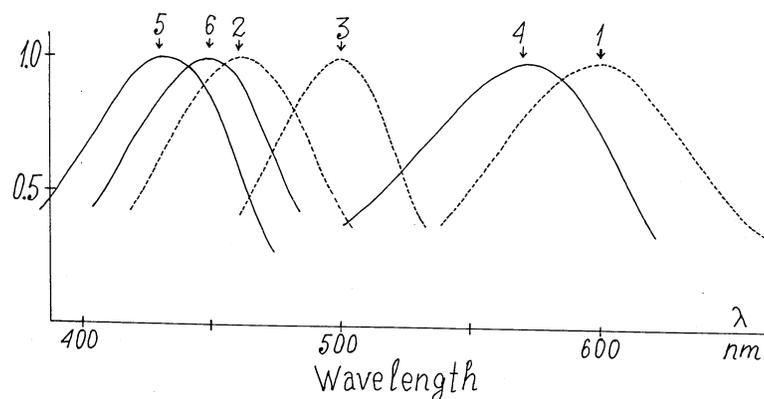
© В.Н. Бегер, А.Ю. Фадеев, Г.В. Лисичкин

С.-Петербургский государственный институт точной механики и оптики
(Технический университет)
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Поступило в Редакцию 22 августа 1997 г.

Реализовано модифицирование электронных спектров молекул органических красителей, адсорбированных в силикатном пористом стекле, путем предварительной химической гидрофобизации поверхности пор. Проведено сравнительное исследование спектров поглощения некоторых лазерных красителей, введенных в модифицированные и в исходные немодифицированные пористые стекла.

Значительный интерес к оптическим материалам на основе органических многоатомных молекул, адсорбированных в порах силикатных стекол, обусловлен возможностью эффективного использования таких материалов в квантовой электронике и прикладной оптике, в первую очередь, в качестве активных сред твердотельных перестраиваемых лазеров [1–3]. Исследованию электронных спектров и спектров комбинационного рассеяния света молекул красителей, адсорбированных в пористых силикатных стеклах, посвящено большое число работ (см., например, [4–7]). Однако до сих пор расширение круга таких материалов осуществлялось путем варьирования используемых красителей, без какого-либо значительного изменения природы поверхности носителя. Заметим, что используемые в качестве активных элементов перестраиваемых лазеров активированные красителями пористые стекла, импрегнированные полимерами [2,8], построены на основе пористых



Спектры поглощения красителей, адсорбированных в немодифицированном (1, 2, 3) и в гидрофобизованном (4, 5, 6) пористом стекле. Красители в пористые матрицы вводились из растворов в гептане. Красители: 1, 4 — оксазин 17; 2, 5 — кумарин 30; 3, 6 — кумарин 7.

матриц с немодифицированной поверхностью пор и имеют спектральные характеристики, мало отличающиеся от характеристик красителей в пористом стекле, не содержащем полимера в порах.

В тоже время хорошо известно, что молекулы многих лазерных красителей обладают существенной сольватохромией и сольватофлуорохромией [9], т. е. электронные спектры поглощения и флуоресценции этих молекул существенно зависят от взаимодействия каждой молекулы красителя с молекулами своего ближайшего окружения (например, с молекулами сольвата в случае растворов). Очевидно, что в случае адсорбции роль ближайшего окружения для адсорбированных молекул играют атомные и молекулярные группировки поверхности адсорбента. Для пористых силикатных стекол это, в первую очередь, силанольные группы, определяющие основные адсорбционные, химические и другие свойства поверхности пор таких материалов, а также особенности электронных спектров красителей, адсорбированных в немодифицированных пористых стеклах. Поскольку химическое модифицирование поверхности кремнеземных материалов [10–12] позволяет в довольно широких пределах изменять природу поверхности адсорбента и, сле-

довательно, природу локального окружения адсорбированных молекул красителей, то можно ожидать, что такое модифицирование пористых стекол окажется весьма перспективным для управления спектральными и другими свойствами адсорбированных красителей. Заметим, что такой способ модифицирования электронных спектров адсорбатов открывает совершенно новый путь расширения круга твердотельных микрогетерогенных оптических материалов на основе сочетания неорганических и органических компонент. Весьма важно, что этот способ позволяет надеяться на использование не только "традиционных" лазерных красителей, но и таких молекул, которые, в силу разных причин, не могли быть ранее эффективно использованы в условиях адсорбции на немодифицированной поверхности кремнезема. Наконец, немаловажным обстоятельством представляется тот факт, что ковалентная прививка монослоя модификатора на поверхность пористого носителя, как правило, не затрагивает его топологию и пористую структуру.

В настоящей работе создание химически модифицированных пористых матриц для дальнейшего насыщения их молекулами органических красителей проводилось в два этапа. В начале изготавливались немодифицированные пористые стекла по известным методикам (например, [13]). Затем проводили гидрофобизацию поверхности пор путем обработки пористых матриц октилдиметилхлорсиланом в толуоле. Степень модифицирования поверхности определяли по результатам элементного анализа на углерод. Значение плотности прививки составляло около 2 групп/nm². Максимальное экспериментально наблюдаемое значение плотности прививки для монослоя алкилдиметилсиланов на кремнеземе в зависимости от длины алкильной цепи находится в пределах 2.4–2.8 групп/nm² [14]. Таким образом, можно говорить о довольно высокой степени гидрофобизации поверхности пор. Далее в модифицированные матрицы вводились различные красители из растворов с последующим удалением растворителя из пор выпариванием.

В результате проведенных экспериментов было обнаружено следующее. Во-первых, оказалось, что для гидрофобизованного пористого стекла, так же как и для исходного немодифицированного, адсорбция исследованных красителей носит обратимый характер, что свидетельствует о преобладании механизмов физической адсорбции. Так же было обнаружено, что спектральные характеристики адсорбированных красителей в гидрофобизованном пористом стекле достаточно стабильны и, в частности, не изменяются при многократном введении и удале-

нии ("вымывании" чистым растворителем) красителя из пор матрицы. Последнее также свидетельствует о стабильности самого модифицирующего слоя в присутствии различных использованных растворителей (гептан, толуол и др.).

Во-вторых, и это главное, было обнаружено, что электронные спектры исследованных красителей в гидрофобизованных матрицах действительно заметно отличаются от спектров тех же красителей в немодифицированном пористом стекле (см. рисунок). При переходе к модифицированным матрицам происходит сдвиг спектров и изменение их ширины. При этом влияние изменения природы поверхности адсорбента на спектральные характеристики адсорбированных молекул проявляется в разной степени для разных красителей. Так, для оксазина 17 положение максимума полосы поглощения в гидрофобизованном пористом стекле смещается всего на 850 cm^{-1} , в то время как для кумарина 30 величина сдвига составляет 1650 cm^{-1} , а для кумарина 7 — 2220 cm^{-1} . Одновременно со сдвигом спектров поглощения наблюдается и определенное увеличение их ширины (в среднем около 15%). Природа увеличения ширины электронных спектров адсорбатов может быть связана с увеличением неоднородной составляющей спектров (за счет наличия молекул, адсорбированных как на модифицированной поверхности, так и на участках, оставшихся немодифицированными). Вместе с тем не исключено, что изменение ширины спектров адсорбатов может быть связано также и с изменением однородной составляющей спектров. Окончательный ответ о преобладании того или иного механизма могут дать дальнейшие исследования.

В целях изучения возможности образования димеров и более высоких ассоциатов молекул было предпринято сравнительное изучение спектров поглощения адсорбированных в гидрофобизованных матрицах молекул исследованных красителей при варьировании концентрации молекул адсорбата. Однако существенных изменений положения и формы спектров поглощения исследованных адсорбатов не было обнаружено вплоть до концентраций порядка 10^{18} cm^{-3} (исследования при более высоких концентрациях не проводились). Заметим, что проведенные ранее исследования такого рода для немодифицированного пористого стекла [15] дали аналогичный результат. Таким образом, гидрофобизация поверхности пор по крайней мере не увеличивает вероятности образования димеров и ассоциатов молекул красителей при адсорбции.

Список литературы

- [1] Дульнев Г.Н., Земский В.И., Крынецкий В.В., Мешковский И.К., Прохоров А.М., Стельмах О.М. // Письма в ЖТФ. 1978. Т. 4. В. 17. С. 1041–1043.
- [2] Земский В.И., Колесников Ю.Л., Мешковский И.К. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. В. 6. С. 331–335.
- [3] Смирнов В.С., Земский В.И., Ярцев А.И. // Опт. и спектр. 1990. Т. 68. В. 4. С. 960–962.
- [4] Земский В.И., Мешковский И.К., Сечкарев А.В. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 267. № 6. С. 1357–1360.
- [5] Земский В.И., Колесников Ю.Л., Мешковский И.К. // Опт. и спектр. 1986. Т. 60. В. 5. С. 932–936.
- [6] Бегер В.Н., Земский В.И. // Опт. и спектр. 1993. Т. 74. В. 3. С. 552–556.
- [7] Сечкарев А.В., Бегер В.Н. // Изв. АН. Сер. химич. 1995. № 7. С. 1284–1288.
- [8] Долотов С.М., Колдунов М.Ф., Маненков А.А., Роскова Г.П., Ситников Н.М., Хапланова Н.Е., Цехомская Т.С. // Квант. электр. 1992. Т. 19. В. 11. С. 1134.
- [9] *Сольватохромия: проблемы и методы* / Под ред. Н.Г. Бахшиева. Л., 1989.
- [10] Гребенищikov И.В., Фаворская Т.А. // Труды ГОИ. 1931. Т. 7. В. 72. С. 1–27.
- [11] *Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии* / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Химия, 1986. 248 с.
- [12] *Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents* / Ed. by A. Dabrowski and V.A. Tertykh. Ser. "Studies in Surface Science and Catalysis". V. 99. Elsevier, 1995.
- [13] Молчанова О.С. Натрийборосиликатные и пористые стекла. М.: Оборонгиз. 1961. 162 с.
- [14] Фадеев Ю.А., Ерошенко В.А. // Рос. химич. журнал. Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1995. Т. 39. № 6. С. 93.
- [15] Земский В.И., Мешковский И.К., Соколов И.А. // Опт. и спектр. 1985. Т. 59. В. 2. С. 328–330.