

УДК 54.057:535.34

С. М. АРАБЕЙ¹, Т. А. ПАВИЧ², И. В. СТАНИШЕВСКИЙ¹,
В. А. ЧЕРНЯВСКИЙ³

¹Беларусь, Минск, БГАТУ

²Беларусь, Минск, ИФ НАН Беларуси

³Беларусь, Минск, БГАС

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ СИЛИКАТНОГО МАТЕРИАЛА И ЭВОЛЮЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРИМЕСНЫХ МОЛЕКУЛ АІ-ФТАЛОЦИАНИНА

Золь-гель синтез является надежным способом получения оптически прозрачных и механически стабильных силикатных материалов (пленок и объемных матриц) [1]. Одно из уникальных свойств твердотельных золь-гель материалов связано с тем, что их синтез реализуется из жидких растворов при комнатной температуре, позволяя легировать их органическими молекулами.

В данной работе силикатный материал (ксерогель) получен путем гидролиза и поликонденсации тетраэтоксисилана (ТЭОС – $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), путем его смешивания с водой и этанолом в молярном соотношении 1 : 5 : 5. Для укорения процесса гидролиза в реакционную смесь добавлено 0,05 моль азотной кислоты. Все компоненты перемешивались при комнатной температуре в течение двух часов до прохождения полного гидролиза. После гидролиза в образованный гель добавлен насыщенный раствор тетра(3-фенилтио)-фталоцианин гидроксид алюминия $((\text{PhS})_4\text{-PcAlOH})$ в диметилформамиде при следующем объемном соотношении компонентов – 3 мл золя: 50 мкл насыщенного раствора фталоцианина. Полученная окрашенная смесь разливалась в полиакриловые кюветы для прохождения процесса поликонденсации при комнатной температуре в темноте. В течение двух суток формировался твердый ксерогель – силикатный материал высокого оптического качества, допированный молекулами $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$. На рисунке (кривая 1) изображена длинноволновая область спектра поглощения $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в силикатном ксерогеле, зарегистрированного после четырех суток с момента образования ксерогеля.

Важной стадией окончательного синтеза силикатного материала является стадия сушки при $T = 298 \text{ K}$ и $P = 1 \text{ атм}$, как конечного материала, представляющего собой нанопористое стеклообразное твердое тело. Для контроля

состояния силикатной матрицы в процессе сушки в работе использована спектральная информация о взаимодействии «(PhS)₄-PcAlOH –ксерогель», получаемая из временной зависимости спектрального положения электронных спектров поглощения примеси (анализ параметров длинноволновой полосы, спектрально разрешенной от других полос).

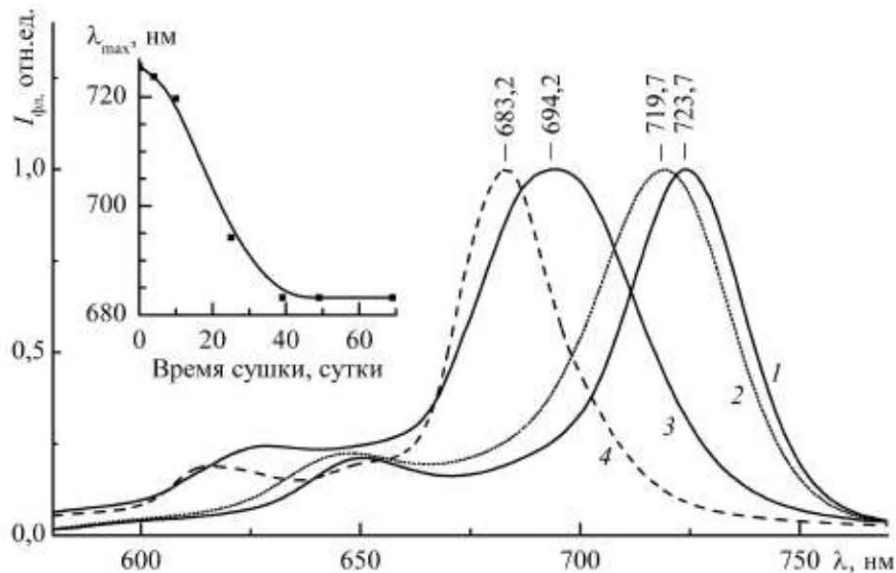


Рисунок – Длинноволновая область спектра поглощения (PhS)₄-PcAlOH в силикатном ксерогеле после 4 (1), 10 (2), 25 (3) и 49 (4) суток сушки материала. На вставке – зависимость длины волны максимума полосы поглощения от времени сушки

На рисунке показано спектральное смещение длинноволновой полосы поглощения (PhS)₄-PcAlOH в силикатном ксерогеле от времени его сушки. Видно, что уже после 40 суток сушки полоса претерпевает гипсохромный сдвиг на $\Delta\lambda = 40,5$ нм ($\Delta\nu \approx 820$ см⁻¹). При этом характер спектра поглощения и интенсивная флуоресценция свидетельствуют о сохранении мономерной формы молекул в течение всего времени сушки. Более длительная сушка не влияет на спектральное положение полос (см. вставку рисунка).

Поскольку силикатная матрица имеет нанопористую структуру (уникальное свойство ксерогелей по сравнению с обычными плотными стеклами), то ее высыхание вызывает сильное сжатие образца. После 40–50 суток сушки объем ксерогеля претерпевал усадку до ~ 35 % от исходного объема.

Гипсохромное смещение спектра поглощения (PhS)₄-PcAlOH в силикатных гель-матрицах от времени их сушки связано с испарением молекул

растворителей (вода, этанол, диметилформамид) из нанопор и ослаблением межмолекулярных взаимодействий с молекулами примеси (ослабление сольватирующей способности растворителя), что и вызывает «синий» сдвиг длинноволновой полосы поглощения (аналог газообразной фазы). Такое спектральное поведение согласуется, например, с поведением молекул свободного основания фталоцианина, длинноволновая полоса поглощения которого в хинолине и в 1-хлорнафталине расположена при 698 нм [2], тогда как в сверхзвуковой свободной струе – при 661 нм [3].

Спектральный сдвиг полос поглощения зависит от времени сушки (вставка рисунка). На стадии до 10 суток он увеличивается медленно, а на более поздней (10–30 суток) – быстро. Причина может быть в том, что со временем изменяется химический состав локального микроокружения примесных молекул в порах ксерогеля, в первую очередь за счет уменьшения соотношения этанол/вода, а также за счет уменьшения количества оставшихся растворителей (в основном из-за значительного испарения воды и этанола), формирующих сольватные оболочки примесных молекул. В итоге поры матрицы освобождаются от растворителей, уменьшаются в размерах и в конце концов молекулы $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ локализуются в небольшом пространстве нанопор, находясь как бы в статической газовой фазе.

В работе выполнена деконволюция контуров полос поглощения и на этой основе обсуждаются причины их изменения (например, заметное отличие формы полос после 4 и 25 суток и почти идентичное после 4 и 49 суток сушки). Сделаны выводы о возможных механизмах взаимодействия примесных молекул $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ с поверхностью нанопор неорганического силикатного ксерогеля и причинах, исключающих процесс их агрегации.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке БРФФИ (договор № Ф21МС-017).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Uhlmann, D. R. Sol-Gel Science and Technology: Current State and Future Prospects / D. R. Uhlmann, G. Teowee // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 1998. – Vol. 13. – P. 153–162.
2. Lever, A. B. P. The phthalocyanines / A. B. P. Lever // *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*. – 1965. – Vol. 7. – P. 27–114.
3. Fitch, P. S. H. The fluorescence excitation spectrum of free base phthalocyanine cooled in a supersonic free jet / P. S. H. Fitch, C. A. Haynam, D. H. Levy // *Journal of Chemical Physics*. – 1980. – Vol. 73, No. 3. – P. 1064–1072.