

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ 1,2-НАФТАЛОЦИАНИНА В СИЛИКАТНЫХ ГЕЛЬ-МАТРИЦАХ

Р. Т. Кузнецова^а, Н. С. Савенкова^а, Г. В. Майер^а, С. М. Арабей^{б*}, Т. А. Павич^б, К. Н. Соловьев^б

УДК 535.37

^а Томский государственный университет, Россия

^б ГНУ Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси, 220072, Минск, просп. Независимости, 70; e-mail: arabei@imaph.bas-net.by

(Поступила 14 марта 2007)

Изучено влияние способа внедрения комплексов металлов (Yb или Zn) с 1,2-нафталоцианином в нанопористые силикатные ксерогели (непосредственно в процессе золь-гель синтеза или путем пропитки ксерогеля) и природы экстралиганда иона Yb^{3+} (ацидолиганд СГ или остаток ацетилацетона) на спектральные свойства и структуру примесных молекулярных центров. Показано, что средней поверхностной концентрацией силанольных HO-Si≡ групп нанопор гель-матрицы определяется степень протонирования или/и ассоциации исследованных металлокомплексов. Установлено, что наибольшая степень проникновения из раствора во внутренние полости ксерогеля (степень пропитки) у иттербиевого комплекса 1,2-нафталоцианина с ацидолигандом СГ. Это связано с квазихимическим взаимодействием молекул пигмента с дегидроксилированной поверхностью нанопор, содержащей силоксановые ≡Si-O-Si≡ мостики. Показано, что исследованные металлокомплексы как в жидких растворах, так и в твердотельных силикатных гель-матрицах обладают эффектом ограничения мощного оптического излучения.

Ключевые слова: золь-гель синтез, силикатный ксерогель, металлокомплекс 1,2-нафталоцианина, экстралиганд, катионные формы, ассоциаты, ограничение оптического излучения.

We have studied the influence of a method of embedding of the 1,2-naphthalocyanine complexes with metals (Yb or Zn) into nanoporous silicate xerogels (directly in the sol-gel synthesis process or by impregnation of xerogel) and of the nature of the extra ligand at the Yb^{3+} ion (the СГ acidoligand or the acetylacetone residue) on the spectral properties and structure of molecular impurity centers. It is shown that the average surface concentration of the silanol HO-Si≡ groups of gel matrix nanopores determines the degree of protonation or/and aggregation of the metal complexes investigated. It is established that the highest degree of penetration from a solution into the xerogel internal cavities (the degree of impregnation) is observed for the ytterbium complex of 1,2-naphthalocyanine with the СГ acidoligand. This is associated with the quasi-chemical interaction of pigment molecules with the dehydroxylated nanopore surface containing the siloxane ≡Si-O-Si≡ bridges. It is shown that the investigated metal complexes, both in liquid solutions and in solid-state silicate gel matrices, exhibit an effect of the limiting of intense optical radiation.

Keywords: sol-gel synthesis, silicate xerogel, 1,2-naphthalocyanine metal complex, extra ligand, cationic forms, aggregates, limitation of optical radiation.

Введение. В основе нелинейного эффекта ограничения оптического (лазерного) излучения (ООИ) как уменьшения коэффициента пропускания образца под действием освещения высокой интенсивности или плотности потока могут лежать различные по своей природе физические механизмы. Лучшие результаты по ООИ с использованием органических красителей достигнуты на материалах, содержащих макроциклические тетрапиррольные соединения (порфирины или фталоцианины) [1—5]. Основной механизм ООИ в этом случае связан с возникновением обращенного (или обратного) насыщаемого поглощения (механизм “reverse saturable absorption”, RSA), т. е. поглощения из возбужденных синглетных или триплетных состояний. Увеличенная вероятность интеркомбинационной конверсии у комплексов фталоцианинов с атомами таких тяжелых металлов, как In, Sn, Pb и др. (внутренний эффект тяжелого атома), способствует

SPECTRAL AND NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF METAL COMPLEXES WITH 1,2-NAPHTHALOCYANINE IN SILICATE GEL MATRICES

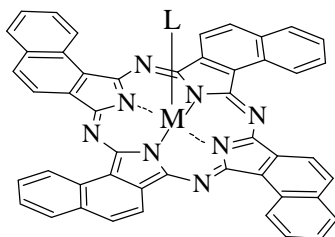
R. T. Kuznetsova^а, N. S. Savenkova^а, G. V. Mayer^а, S. M. Arabei^{б*}, T. A. Pavich^б, and K. N. Solovyov^б (^а Tomsk State University, Russia; ^б Institute of Molecular and Atomic Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 70 Nezavisimosti Ave., Minsk, 220072, Belarus; e-mail: arabei@imaph.bas-net.by)

появлению наведенного поглощения в системе триплетных уровней под действием лазерного излучения наносекундной длительности [6—11]. Поскольку эффективное сечение поглощения из T_1 -состояния значительно превышает таковое для S_0 -состояния в области спектрального “окна прозрачности” (450—600 нм) металлофталоцианинов (МФц) [6, 12], для указанных МФц получены наилучшие результаты по ООИ на $\lambda = 532$ нм. Большие возможности структурных модификаций тетрапиррольных макроциклических соединений за счет присоединения периферийных заместителей, расширения системы сопряжения (например, путем аннелирования бензольных колец) и наличия разных по химической структуре экстралигандов у металлокомплексов позволяют существенно влиять на положение полос поглощения из основного состояния (регулировать спектральный диапазон пропускания) материала, используемого для ООИ. Особенности ООИ молекулами порфиринов и фталоцианинов с различными периферийными заместителями, центральными ионами металлов (с ацидо- и органолигандами или без них) и линейно аннелированными бензольными кольцами (2,3-нафталоцианины (2,3-Нц) и их производные) обобщены в [4].

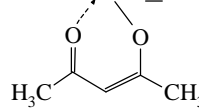
При практическом использовании ограничителей оптического излучения наиболее удобные (надежные) не жидкостные, а твердотельные системы. Начиная с 90-х гг. прошлого столетия особое внимание уделяется исследованию особенностей ООИ неорганическими золь-гель материалами, прокрашенными порфиринами и фталоцианинами [13—20]. Преимущество ксерогелей, полученных из металлоалкоксидов золь-гель методом [21], — не только в возможности окраски неорганического каркаса органическими пигментами (синтез реализуется при температурах, близких к комнатной), но и в высокой термо- и фотостойкости самих гель-матриц, что немаловажно при ООИ высокой плотности потока или интенсивности. Для поиска эффективного ООИ фталоцианинами в золь-гель материалах в основном используются их металлокомплексы [13—20]. Фталоцианины с расширенной системой сопряжения за счет или линейного аннелирования бензольных колец (2,3-Нц), или углового аннелирования (1,2-нафталоцианин (1,2-Нц) перспективны в плане увеличения спектрального диапазона пропускания окрашенного материала за счет батохромного смещения интенсивной длинноволновой полосы поглощения. Использование комплексов Si или In с 2,3-Нц в растворах [6, 8, 11] показало, что эффект ООИ имеет тот же порядок, что и для фталоцианинов с центральными атомами тяжелых металлов. Насколько нам известно, в литературе отсутствуют сведения о свойствах ООИ для 1,2-Нц и его металлокомплексов как в растворах, так и в твердых матрицах, включая неорганические ксерогели. Только спектральным исследованиям YbCl-1,2-Нц в тетраэтоксисилановой (ТЭОС) гель-матрице посвящена работа [22].

Цель настоящей работы — исследование спектральных свойств металлокомплексов 1,2-Нц в ТЭОС гель-матрицах в зависимости от способа их внедрения в неорганический ксерогель на основе ТЭОС, наличия в них различных по природе экстралигандов, а также изучение возможностей ограничения оптического (лазерного) излучения этими гель-материалами. Предварительные результаты настоящих исследований изложены в [23].

Объекты исследования и методика эксперимента. В качестве объектов исследования выбраны комплексы 1,2-Нц с иттербием и цинком. Ион цинка с формальным зарядом $2+$ является координационно ненасыщенным в тетрапиррольном комплексе, поэтому он в принципе способен присоединить один или два дополнительных аксиальных экстралиганда — молекулы координирующего растворителя. В случае комплекса 1,2-Нц с редкоземельным ионом Yb^{3+} в качестве дополнительного валентно-ненасыщенного экстралиганда выступает или присоединенный по третьей валентной связи иттербия ацидолиганд (кислотный остаток) Cl^- (YbCl-1,2-Нц), или объемный органический экстралиганд — остаток ацетилацетона “aa⁻” (Ybaa-1,2-Нц). Комплексы 1,2-Нц с иттербием и цинком синтезированы по методике, аналогичной методике получения комплексов фталоцианина с редкоземельными элементами [24], т. е. из свободного основания 1,2-Нц и соответствующих солей металлов ($ZnCl_2$ и $YbCl_3$) или Yb-ацетилацетоната. Методика основана на реакции замещения иминоводородов свободного основания 1,2-Нц ионами Zn и Yb в расплаве имидазола в качестве растворителя. Структурные формулы объектов исследования представлены на схеме:



Соединение	M	L
YbCl-1,2-Нц	Yb	Cl^-
Ybaa-1,2-Нц	Yb	"aa ⁻ "
Zn-1,2-Нц	Zn	-



В случае планарного строения и одноатомного лиганда L молекула имеет симметрию C_{4h} . Однако темплатный синтез из 1,2-дицианофталаина допускает образование еще трех рандомеров, имеющих симметрию D_{2h} , C_{2v} и C_s (для планарных структур).

Золь-гель синтез неорганических ксерогелей осуществлен на основе коммерческого ТЭОС (Sigma-Aldrich Chemie GmbH) без дополнительной очистки. ТЭОС гель-матрицы получены путем гидролиза и конденсации ТЭОС в водно-спиртовой среде с молярным соотношением компонентов ТЭОС:этанол:вода 1:5:5. Для ускорения процесса гидролиза в реакционные смеси добавлялось ~ 0.1 моль соляной кислоты. Реакционная смесь перемешивалась в течение 2—3 ч до образования однородного раствора (стадия гидролиза). Формирование твердого ксерогеля (стадия поликонденсации) происходило в течение нескольких недель при ~ 60 °С и атмосферном давлении. Для прокрашивания полученных гель-матриц металлокомплексами 1,2-Нц использовались два метода. Первый (метод прямого синтеза) основан на том, что краситель добавляется в исходную реакционную смесь в виде раствора в диметилсульфоксиде (ДМСО). Вторым (метод пропитки) основан на введении красителя из ДМСО-раствора в синтезированную гель-матрицу. Он использовался для окраски “чистой” ТЭОС гель-матрицы, которая предварительно подвергалась термообработке путем медленного (~ 10 °С/ч) повышения температуры до 600 °С. Как первый, так и второй метод введения пигментов заканчивался стадией сушки образцов в течение нескольких недель при 40—60 °С для удаления жидких растворителей из полостей нанопор.

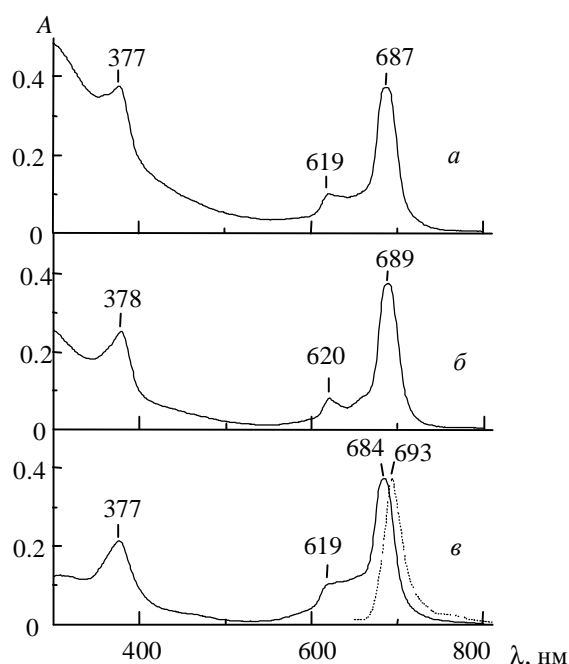
Спектры стационарного поглощения и пропускания измерялись на спектрофотометре Cary-500 Scan (Varian, США). Измерения спектров флуоресценции, возбуждаемой или светом узкого спектрального диапазона, выделенного монохроматором из излучения ксеноновой лампы, или излучением гелий-неонового лазера ($\lambda_{\text{возб}} = 632.8$ нм), проводились на спектрометрической установке на базе двух монохроматоров. Флуоресценция регистрировалась фотоумножителем ФЭУ-79, работающим в одноэлектронном режиме, и электронной системой счета фотонов. Длительность флуоресценции измерялась на импульсном флуориметре PRA-3000 (Канада), работающем в режиме времякоррелированного счета фотонов.

Схема экспериментальной установки для исследования ООИ как зависимости пропускания T_W активированных металлокомплексами 1,2-Нц ксерогелей от плотности мощности падающего лазерного излучения W подробно описана в [5, 25]. Источником излучения служила 2-я гармоника Nd:YAG-лазера ($\lambda_{\text{лаз}} = 532$ нм, $E_{\text{имп}} \leq 70$ мДж, $\tau_{\text{имп}} = 15$ нс). Плотность мощности падающего лазерного излучения W изменялась с помощью нейтральных светофильтров от ~ 1 до 220 МВт/см². Концентрации металлокомплексов 1,2-Нц в ТЭОС гель-матрицах были такими, что начальное пропускание T_0 на длине волны $\lambda_{\text{лаз}}$ (измеренное на спектрофотометре) находилось в пределах 50—65 %. Невысокое значение T_0 связано в основном с рассеянием света нанопористой структурой гель-матриц, а в некоторых случаях с присутствием в их объеме отдельных дефектов, возникающих на стадии сушки образцов. Каждое значение T_W определялось как среднее из трех-четырёх измерений. В качестве экспериментальной характеристики ООИ окрашенными ксерогелями выбран коэффициент ограничения излучения $\text{КО} = T_0/T_W$.

Контроль за процессом фотодеструкции металлокомплексов 1,2-Нц под действием мощного лазерного излучения осуществлялся по изменению как пропускания T_0 , так и стационарных спектров поглощения облученных ксерогелей, измеренных с помощью спектрофотометра.

Все спектрально-люминесцентные и нелинейно-оптические измерения выполнены при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение. 1,2-Нафталоцианины являются бензопроизводными фталоцианинов с угловым аннелированием бензольных колец, которое приводит к батохромному смещению полос поглощения, меньшему, чем в случае линейного аннелирования (2,3-Нц). На рис. 1 приведены спектры поглощения исследуемых металлокомплексов 1,2-Нц в ДМСО ($C \approx 3 \cdot 10^{-6}$ моль/л) при комнатной температуре. Для каждого соединения наблюдается интенсивная $Q(0-0)$ -полоса в области 680—690 нм, которая соответствует двум вырожденным (в случае симметрии C_{4h}) $Q_1 \leftarrow G$ - и $Q_2 \leftarrow G$ -переходам, с батохромным смещением по отношению к родственной полосе МФц в среднем на ~ 250 см⁻¹. Малоинтенсивная полоса при ~ 620 нм является $Q(0-1)$ -полосой вибронного происхождения. Полоса $Sore$ (B -полоса) у М-1,2-Нц имеет максимум при ~ 377 нм, т. е. претерпевает заметный батохромный сдвиг при аннелировании бензольных колец (родственная полоса у МФц расположена при ~ 345 нм). Отметим, что в диапазоне ~ 450 —600 нм (область максимальной чувствительности глаза) практически отсутствует светопоглощение растворов. Следует обратить внимание на наличие “фонового” поглощения в УФ области спектра (300—400 нм) у иттербиевых комплексов, которое усиливается при переходе от $Ybaa$ -1,2-Нц к $YbCl$ -1,2-Нц (рис. 1, а и б). Возникновение коротковолнового поглощения в спектре $Ybaa$ -1,2-Нц обусловлено поглощением органического экстралиганда — остатка ацетилацетона. Большой ионный радиус Ln^{3+} не позволяет ему находиться в плоскости N4 макроцикла. Выход металла из плоскости способствует, в дополнение к монодентантному моноанионному лиганду Cl^- $YbCl$ -1,2-Нц, координации лигандов, в качестве которых выступают нейтральные молекулы самого растворителя ДМСО (до трех). Хорошо известно [26], что молекула ДМСО является бидентантным лигандом, у которого атомы кислорода и серы содержат неподеленные электронные пары, обеспечивая координацию к иону металла посредством одного из этих атомов. По существу



происходит образование внутренней координационной сферы иона Yb^{3+} , в состав которой входят частично ориентированные (за счет координации) молекулы ДМСО, способные к димеризации (агрегированию) [26], с изменением структурных, энергетических и спектральных свойств исходного координационного соединения YbCl-1,2-Nc . В случае Ybaa-1,2-Nc объемный экстралиганд создает стерические препятствия для взаимодействия молекул ДМСО с ионом Yb^{3+} (эффект аксиального экранирования), чем объясняются различия спектров поглощения в УФ области для исследуемых иттербиевых комплексов.

Существование нескольких спектрально независимых хромофорных групп у иттербиевых комплексов 1,2-Нц, ответственных за поглощение в раз-

Рис. 1. Спектры поглощения (сплошные линии) и флуоресценции (пунктир) при $\lambda_{\text{возб}} = 632.8$ нм производных 1,2-нафталоцианина в ДМСО при 293 К: YbCl-1,2-Nc (а), Ybaa-1,2-Nc (б), Zn-1,2-Nc (в)

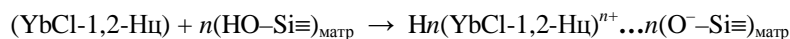
ных спектральных областях, подтверждено путем исследования их спектров люминесценции при широкополосном фотовозбуждении ($\lambda_{\text{возб}} = 350\text{--}450$ нм) растворов. В этих условиях для иттербиевых комплексов наблюдается нисходящая по интенсивности широкополосная люминесценция (от УФ до красной области), что связано с излучением органического экстралиганда (случай Ybaa-1,2-Nc) или нового структурного образования (случай YbCl-1,2-Nc). Напротив, УФ возбуждение раствора Zn-1,2-Nc в ДМСО приводит к появлению только красных полос флуоресценции нафталоцианинового пигмента. Такая же флуоресценция цинкового комплекса регистрируется и при возбуждении излучением гелий-неонового лазера ($\lambda_{\text{возб}} = 632.8$ нм): спектры флуоресценции состоят из интенсивной полосы (0—0-переход), симметричной Q-полосе поглощения, и слабого вибронного повторения при ~ 780 нм (рис. 1, в). Анализ показывает, что стоксов сдвиг коротковолновой полосы флуоресценции Zn-1,2-Nc составляет ~ 190 cm^{-1} .

Поскольку Q-полоса наиболее чувствительна к состоянию π -электронной системы макроцикла металлокомплексов 1,2-Нц, далее основное внимание уделено анализу ее спектральных характеристик при различных способах внедрения пигментов в ТЭОС-ксерогели.

На рис. 2 показаны спектры поглощения металлокомплексов 1,2-Нц в ТЭОС-материалах при их окрашке методом прямого синтеза, записанные после двух стадий формирования твердых ксерогелей: после стадии гидролиза (жидкие золи) и после стадии поликонденсации (твердые гели). Эксперимент показывает, что изменение исходной реакционной среды в процессе гидролиза практически не влияет на спектральные свойства иттербиевых комплексов — наблюдается незначительный гипсохромный сдвиг Q-полосы с сохранением мономерной формы спектров поглощения. В противоположность этому спектр поглощения Zn-1,2-Nc свидетельствует об образовании ассоциатов в жидком ТЭОС-золе. Известно [27], что возникновение широкой и интенсивной полосы в области ~ 635 нм у МФц и их производных с одновременным уширением и батохромным сдвигом Q(0—0)-полосы является следствием ассоциации (димеризации) фталоцианиновых пигментов. При этом процесс димеризации развивается эффективно в среде, содержащей воду, молекулы которой посредством межмолекулярных водородных связей с фталоцианиновыми мостиковыми атомами азота агрегируют молекулы пигмента с образованием сэндвичеподобных H- или J-агрегатов [27, 28]. Тем не менее при наличии объемных аксиальных лигандов или ацидолигандов, удаляющих ионы металлов из плоскости N4, появляются стерические препятствия для сближения фталоцианиновых макроциклов, т. е. затрудняется их процесс ассоциации, что и имеет место для случая YbCl-1,2-Nc и Ybaa-1,2-Nc в жидких ТЭОС-золях (рис. 2, сплошные линии).

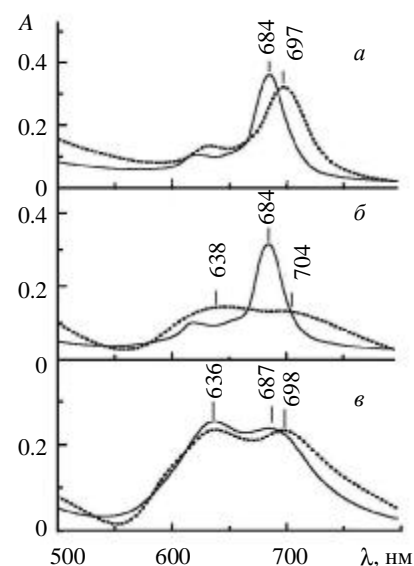
Образование твердого гель-каркаса по-разному влияет на примесные молекулы металлокомплексов 1,2-Нц (рис. 2, пунктир). Для YbCl-1,2-Nc Q(0—0)-полоса поглощения уширяется и батохромно смещается на ~ 13 нм. Спектр поглощения Ybaa-1,2-Nc в твердой ТЭОС-матрице изменяется радикальным образом: вместо интенсивной Q(0—0)-полосы появляются две широкие. Спектральные изменения Zn-1,2-Nc после формирования твердого ксерогеля менее заметны: длинноволновая полоса смещается батохромно на ~ 11 нм, общий вид спектра и положение полосы 636 нм сохраняются. Изменение спектральных свойств исследуемых примесных молекул вызвано влиянием гидроксильных групп, связанных с атомами кремния

поверхности пор силикатного каркаса — так называемых силанольных групп $(\text{HO}-\text{Si}\equiv)_{\text{матр}}$, поверхностная концентрация которых сильно увеличивается при переходе свежий гель—ксерогель, т. е. в процессе сушки матрицы, из-за уменьшения в ~ 6 — 10 раз объема ксерогеля, а следовательно, и площади поверхности пор матрицы. Согласно данным [29], их средняя концентрация достигает 4.5 ОН-групп на 1 nm^2 поверхности пор. Постепенное испарение остаточных растворителей из полостей ксерогеля увеличивает концентрацию примесных молекул у поверхности пор, покрытой реакционноспособными ОН-группами, что равносильно росту “кислотности” приповерхностного слоя. В случае примесных молекул YbCl-1,2-Нц активность силанольных групп проявляется в образовании катионных форм пигмента посредством протонирования мостиковых атомов азота по схеме, предложенной в [22]:



Такой механизм протонирования азазамещенных порфиринов и их производных приводит к уширению длинноволновой полосы поглощения и ее батохромному сдвигу [30], что и наблюдается для YbCl-1,2-Нц в твердом ксерогеле при его окраске методом прямого синтеза (рис. 2, а). Существенно, что ацидолиганд Cl^- , взаимодействуя с центральным атомом металла 1,2-Нц, препятствует ассоциации катионных форм нафталоцианина (см. выше). У Ybaa-1,2-Нц , наоборот, в “кислой” среде возможен отрыв связанного с ионом иттербия остатка ацетилацетона, что способствует одновременному развитию двух процессов: протонированию и ассоциации пигментов. В спектре поглощения Ybaa-1,2-Нц в твердом ксерогеле имеются две широкие, характерные для ассоциатов полосы (рис. 2, б). Батохромное смещение длинноволновой полосы поглощения Zn-1,2-Нц при переходе от ТЭОС-золя к ТЭОС-гелю на $\sim 11 \text{ nm}$ (рис. 2, в) лишь подтверждает процесс протонирования его ассоциированной формы.

Рис. 2. Спектры поглощения производных 1,2-нафталоцианина в жидком ТЭОС-золе (сплошные линии) и твердой ТЭОС гель-матрице (пунктир) при 293 К (метод прямого синтеза): YbCl-1,2-Нц (а), Ybaa-1,2-Нц (б), Zn-1,2-Нц (в)



Одна из особенностей ксерогелей, обладающих хорошо развитой нанопористой структурой, связана с их уникальными сорбционными характеристиками. Если учесть, что средний диаметр пор силикатного ксерогеля достигает $\approx 10 \text{ nm}$ (оценка сделана по данным [31] для условий золь-гель синтеза, аналогичным нашим), т. е. значительно превышает линейный размер 1,2-нафталоцианиновых молекул ($\sim 1.7 \text{ nm}$), то возможна окраска нанопористых ксерогелей методом их пропитки жидкими растворами этих пигментов. Отметим, что метод пропитки можно реализовать только для термически обработанных матриц, обладающих повышенной механической прочностью. Растворитель, а вместе с ним и растворенное вещество проникают в нанопористую среду под действием внешнего давления либо в результате капиллярного эффекта. Эксперимент показал, что исследуемые металлокомплексы 1,2-Нц проявляют разную степень их проникновения во внутренние полости ксерогелей. Для количественной характеристики процесса пропитки ксерогелей из ДМСО-растворов введен коэффициент пропитки (K) как отношение оптической плотности пропитанной (но не высушенной) ТЭОС-матрицы на определенной длине волны (в нашем случае — для максимума $Q(0-0)$ -полосы поглощения) к оптической плотности пропитывающего ее ДМСО-раствора (внешнего раствора) на этой же длине волны ($K = D_{\text{ТЭОС}}/D_{\text{ДМСО}}$). Концентрация примесных молекул во внешнем растворе $\sim 5 \times 10^{-6}$ моль/л для всех металлокомплексов 1,2-Нц сохранялась практически постоянной в течение процесса пропитки. Коэффициент K определялся с учетом толщины ТЭОС-гель-матрицы (в расчете на 1 см толщины). Из рис. 3, на котором показана зависимость K от времени пропитки для трех металлокомплексов 1,2-Нц, видно, что эффективность проникновения молекул пигментов в поры матрицы существенно зависит от их химической структуры. Уже через 8 ч пропитки концентрация молекул YbCl-1,2-Нц в ТЭОС-матрице выравнивается с концентрацией внешнего раствора, а через 34 ч превышает ее в 3 раза (рис. 3, кривая 1). Концентрация молекул Ybaa-1,2-Нц в матрице достигает концентрации внешнего раствора только после 34 ч пропитки (кривая 2). За это же время концентрация молекул Zn-1,2-Нц в ТЭОС-матрице вдвое меньше концентрации внешнего раствора (рис. 3, кривая 3). Для объяснения уровня накопления тех или иных красителей в порах ксерогелей необходимо использовать представления, связанные с характером движения растворенных молекул в ограниченном объеме и их взаимо-

действием с поверхностью нанопор матрицы. Используемая в работе термическая обработка гелематриц (до 600 °С) приводит к резкому уменьшению поверхностной концентрации ОН-групп (в ~15—20 раз) [29]. Дегидроксилирование поверхности при термообработке является следствием поликонденсации близко расположенных гидроксильных групп с образованием молекул воды, которые удаляются из объема матрицы в виде водяного пара. В результате такой “термополиконденсации” возникают менее реакционно-способные силоксановые мостики $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ с атомом О на поверхности нанопор. Высокий коэффициент пропитки ксерогеля молекулами YbCl-1,2-Нц , по-видимому, обусловлен квазихимическим взаимодействием пигмента с дегидроксилированной поверхностью нанопор и закреплением (адсорбированием) на ней молекул YbCl-1,2-Нц , в результате чего концентрация раствора молекул пигмента в полости пор (концентрация внутреннего раствора) всегда ниже концентрации внешнего пропитывающего раствора, что создает условия для их выравнивания, т. е. для постоянного поступления новой порции растворенного вещества внутрь нанопор. Вероятнее всего, объемный органический экстралиганд у Ybaa-1,2-Нц препятствует столь эффективной адсорбции молекул на поверхности пор и их концентрация в ТЭОС-матрице, определяемая скоростью проникновения пигмента внутрь нанопор, постепенно выравнивается до концентрации внешнего раствора. Слабое проникновение молекул Zn-1,2-Нц из внешнего раствора в гелематрицу можно объяснить существованием отталкивающих сил между поверхностью нанопор и растворенным пигментом, природу и механизм действия которых еще предстоит исследовать. Важно, что во всех экспериментах (даже при максимальном значении K для YbCl-1,2-Нц) в спектрах поглощения пропитанных (но не высушенных) гелематриц не наблюдалось признаков ассоциации пигментов, что свидетельствует об их взаимодействии с поверхностью ксерогелей, а не между собой.

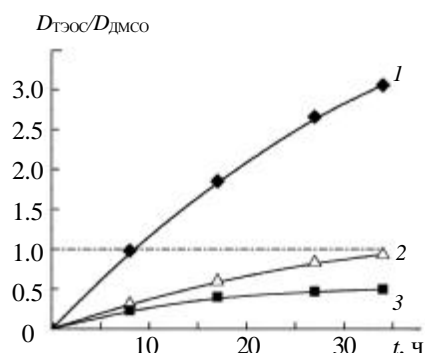


Рис. 3. Временная зависимость коэффициента пропитки гелематриц ДМСО-растворами производных 1,2-нафталоцианина: YbCl-1,2-Нц (1), Ybaa-1,2-Нц (2), Zn-1,2-Нц (3)

Определяющая роль взаимодействия с гидроксильными группами как причины изменения спектральных свойств изучаемых 1,2-Нц в силикатных ксерогелях подтверждается спектральными исследованиями ТЭОС гелематриц, окрашенных методом пропитки и подверженных длительной сушке для удаления ДМСО из нанопор (рис. 4). Видно, что пропитка растворами иттербиевых комплексов 1,2-Нц в ДМСО термически обработанных гелематриц практически не влияет на спектральные свойства пигментов, что связано с крайне малой поверхностной концентрацией ОН-групп. Спектры иттербиевых комплексов при пропитке сохраняют свою мономерную форму с незначительным гипсохромным смещением $Q(0-0)$ -полосы на 3—5 нм по отношению к ДМСО-растворам. Молекулы Zn-1,2-Нц в аналогичных условиях проявляют признаки ассоциации (появляется интенсивная полоса при 637 нм), что является результатом увеличения локальной концентрации молекул в приповерхностном слое. Под действием излучения гелий-неонового лазера ($\lambda_{\text{возб}} = 632.8$ нм) для Zn-1,2-Нц наблюдается флуоресценция (рис. 4) со стоксовым сдвигом $0-0$ -полосы того же порядка ($\sim 170 \text{ см}^{-1}$), что и в ДМСО-растворе (рис. 1).

Для тестирования исследуемых объектов на их способность к ООИ выбраны силикатные ксерогели, окрашенные металлокомплексами 1,2-Нц методом прямого синтеза. Этот метод окраски позволяет сравнивать эффект ООИ от мономерных (YbCl-1,2-Нц) и ассоциированных (Ybaa-1,2-Нц и Zn-1,2-Нц) форм пигментов (см. рис. 2). Параллельно выполнены эксперименты по ООИ для хлороформовых растворов этих пигментов. На рис. 5 показаны изменения пропускания T_w тестированными средами изучения Nd:YAG-лазера ($\lambda_{\text{лаз}} = 532$ нм) в зависимости от его плотности мощности W . Видно, что металлокомплексы 1,2-Нц как в растворах, так и в твердотельных силикатных матрицах ограничивают мощное лазерное излучение. Коэффициенты ограничения излучения (КО) рассчитаны по аппроксимированным кривым рис. 5 для плотности мощности излучения $W = 150 \text{ МВт/см}^2$, которые приведены в табл. 1. Как видно, переход от раствора к гелематрицам для разных структур пигментов проявляется по-разному в ООИ: для YbCl-1,2-Нц ООИ усиливается, для Ybaa-1,2-Нц и Zn-1,2-Нц , наоборот, ослабевает. Уменьшение КО для последних вызвано ассоциацией молекул, что приводит к увеличению константы скорости внутренней конверсии из S_1 -уровня, а следовательно, к уменьшению заселенности возбужденного электронного состояния T_1 . Тем не менее эффект ООИ для них наблюдается, и он обусловлен присутствием в ксерогелях мономерной формы пигментов (как доказательство — слабая флуоресценция гелематрицы с Zn-1,2-Нц), концентрация которой ниже концентрации ассоциатов. На основании анализа полученных данных можно сделать вывод, что основной механизм ООИ для исследованных соединений — наведенное поглощение в

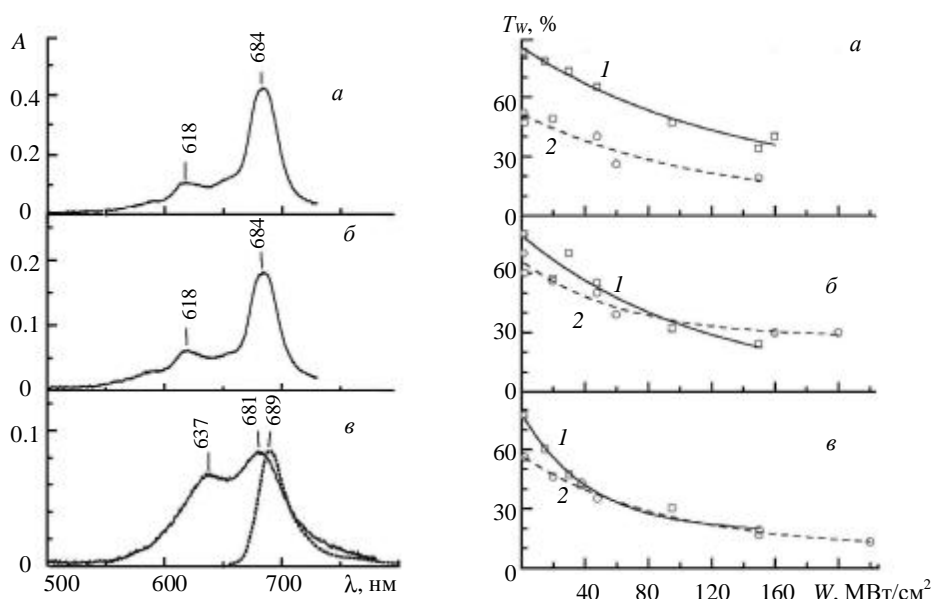


Рис. 4. Спектры поглощения (сплошные линии) и флуоресценции (пунктир) при $\lambda_{\text{возб}} = 632.8$ нм производных 1,2-нафталоцианина в ТЭОС гель-матрицах (пропитка ДМСО-растворами) при 293 К: YbCl-1,2-Нц (а), Ybaa-1,2-Нц (б), Zn-1,2-Нц (в)

Рис. 5. Зависимость пропускания излучения 2-й гармоники Nd:YAG-лазера образцами, содержащими YbCl-1,2-Нц (а), Ybaa-1,2-Нц (б) и Zn-1,2-Нц (в), от плотности мощности падающего излучения: 1 — раствор в хлороформе, 2 — ТЭОС гель-матрица

канале триплетных состояний. Как показывает эксперимент (см. табл. 1), эффект ООИ в растворах (для мономерных форм) возрастает в ряду YbCl-1,2-Нц—Ybaa-1,2-Нц—Zn-1,2-Нц, т. е. есть все основания полагать, что аналогичная ситуация будет иметь место и в случае ксерогелей такого химического строения, которое не способствует процессам ассоциации пигментов.

Незначительный рост КО для YbCl-1,2-Нц (от 2.3 до 2.8) при переходе от раствора к гель-матрице связан с сохранением в ней мономерной формы нафталоцианина. Причины роста КО в этом случае — или существенное изменение природы локального окружения (объемные сольваты в случае растворов и поверхностная локализация в случае ксерогелей), или/и внутримолекулярные структурные изменения (образование катионных форм). Измерения квантовых выходов фотопревращений комплексов 1,2-Нц в растворе хлороформа под действием мощного излучения ($W = 90$ МВт/см²) 2-й гармоники Nd:YAG-лазера (φ_{532}) показывают, что они не превышают выхода фотопревращений многих лазерных красителей: для YbCl-1,2-Нц $\varphi_{532} \approx 7 \cdot 10^{-6}$ и того же порядка значения φ_{532} для остальных исследуемых 1,2-Нц. Это свидетельствует о том, что фотопревращения не являются препятствием для использования материалов на основе 1,2-Нц в качестве ограничителей мощного лазерного излучения. Предпочтение окрашенных гель-матриц растворам или органическим полимерам связано с их высокой лучевой стойкостью (до 300 МВт/см²) и большой термостойкостью примесных органических 1,2-Нц в ксерогелях (до 250—270 °С) [22].

Согласно выполненным измерениям, длительность флуоресценции Zn-1,2-Нц в гель-матрице $\tau_f \approx 3.1$ нс меньше длительности импульса ($\tau_{\text{имп}} = 15$ нс) лазерного излучения. Проявление эффекта ООИ в такой ситуации дополнительно свидетельствует о том, что основным механизмом ограничения является наведенное триплет-триплетное поглощение, что не противоречит данным [5, 25] по ООИ для фталоцианиновых и нафталоцианиновых красителей.

Т а б л и ц а 1. Коэффициенты ограничения излучения второй гармоники Nd:YAG-лазера при $W = 150$ МВт/см²

Среда	Раствор в CHCl ₃	ТЭОС гель-матрица
YbCl-1,2-Нц	2.3	2.8
Ybaa-1,2-Нц	3.4	2.1
Zn-1,2-Нц	3.8	3.1

Заклучение. Выявлено несколько механизмов взаимодействия примесных металлокомплексов YbCl-1,2-Нц, Ybaa-1,2-Нц и Zn-1,2-Нц с поверхностью нанопор силикатного ксерогеля, полученного золь-гель методом. Установлено, что спектральные свойства и структурные изменения примесных пигментов зависят от способа окраски ксерогелей (метод прямого синтеза или метод пропитки), центрального атома металла и природы экстралиганда у иона Yb³⁺ (ацидолиганд Cl⁻ или остаток ацетилацетона): примесные пигменты могут образовывать как мономерные, так и ассоциированные формы (в том числе катионные). Цикл исследований по накоплению нанопористыми силикатными гель-матрицами молекул производных 1,2-нафталоцианина из внешнего раствора показал, что уровень накопления красителей определяется характером их взаимодействия с поверхностью нанопор матрицы: наибольшая степень пропитки получена для молекул YbCl-1,2-Нц. Показана возможность использования силикатных ксерогелей, окрашенных металлокомплексами 1,2-Нц, в устройствах по ослаблению плотности мощности импульсного лазерного излучения наносекундной длительности — ограничителей оптического излучения, слабо поглощающих в зеленой части видимого спектра (например, излучение 2-й гармоники Nd:YAG-лазера), обладающих высоким порогом стойкости к действию температуры и излучения высокой интенсивности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 04-02-81002) и ГКПНИ РБ “Электроника” (задание 1.34).

- [1] F.M.Qureshi, S.J.Martin, X.Long, D.D.C.Bradley, F.Z.Henari, W.J.Blau, E.C.Smith, C.H.Wang, A.K.Kar, H.L.Anderson. *Chem. Phys.*, **231** (1998) 87—94
- [2] S.Xu, H.-L.Wang, A.V.Malko, R.S.Kohlman, L.Smilowitz, V.I.Klimov, D.W.McBranch, J.-L.R.Nogues, W.V.Moreshead, D.J.Hagan, S.S.Yang, E.W.Van Stryland. *Proc. SPIE*, **3798** (1999) 76—84
- [3] N.M.Barbosa Neto, D.S.Corrêa, D.S.Dos Santos Jr, L.Misoguti, O.N.Oliveira Jr, S.C.Zilio, C.R.Mendonça. *Modern Phys. Lett. B*, **17** (2003) 83—87
- [4] M.Calvete, G.Y.Yang, M.Hanack. *Synthetic Metals*, **141** (2004) 231—243
- [5] Р.Т.Кузнецова, Т.Н.Копылова, Г.В.Майер, Л.Г.Самсонова, В.А.Светличный, А.В.Васильев, Д.Н.Филинов, Е.Н.Тельминов, Н.С.Каботаева, Н.В.Сваровская, В.М.Подгаецкий, А.В.Резниченко. *Квант. электрон.*, **34** (2004) 139—146
- [6] J.W.Perry, K.Mansour, S.R.Marder, K.J.Perry, D.Alvarez Jr., I.Choong. *Opt. Lett.*, **19** (1994) 625—627
- [7] J.W.Perry, K.Mansour, I.-Y.S.Lee, X.-L.Wu, P.V.Bedworth, C.-T.Chen, D.Ng, S.R.Marder, P.Miles, T.Wada, M.Tian, H.Sasabe. *Science*, **273** (1996) 1533—1536
- [8] D.Dini, M.Barthel, M.Hanack. *Eur. J. Org. Chem.*, **2001** (2001) 3759—3769
- [9] J.S.Shirk, R.G.S.Pong, S.R.Flom, H.Heckmann, M.Hanack. *J. Phys. Chem. A*, **104** (2000) 1438—1449
- [10] H.Liu, C.Chen, F.Xi, P.Wang, S.Znang, P.Wu, C.Ye. *J. Nonlin. Opt. Phys. and Mater.*, **10** (2001) 423—429
- [11] M.Hanack, T.Schneider, M.Barthel, J.S.Shirk, S.R.Flom, R.G.S.Pong. *Coord. Chem. Rev.*, **219-221** (2001) 235—258
- [12] A.Sevian, M.Ravikanth, G.R.Kumar. *Chem. Phys. Lett.*, **263** (1996) 241—246
- [13] P.D.Fuqua, K.Mansour, D.Alvarez Jr., S.R.Marder, J.W.Perry, B.S.Dunn. *Proc. SPIE*, **1758** (1992) 499—506
- [14] E.Blanco, D.Narayana Rao, F.J.Aranda, D.V.G.L.N.Rao, S.Tripathy, J.A.Akkara, R.Litrán, M.Ramírez-del-Solar. *J. Appl. Phys.*, **83** (1998) 3441—3443
- [15] K.Dou, X.Sun, X.Wang, R.Parkhill, Y.Guo, E.T.Knobbe. *Solid State Commun.*, **107** (1998) 101—106
- [16] K.Dou, X.Sun, X.Wang, R.Parkhill, Y.Guo, E.T.Knobbe. *IEEE J. Quantum Electron.*, **35** (1999) 1004—1014
- [17] H.Xia, M.Nogami. *Opt. Mater.*, **15** (2000) 93—98
- [18] Y.Z.Gu, Z.J.Liang, F.X.Gan. *Opt. Mater.*, **17** (2001) 471—475
- [19] Z.Hongbing, W.Minquan, C.Wenzhe, L.Guanghui. *Opt. Mater.*, **22** (2003) 377—382
- [20] Z.Hongbing, C.Wenzhe, W.Minquan. *J. Mater. Sci. Lett.*, **22** (2003) 283—285
- [21] L.L.Hench, J.K.West. *Chem. Rev.*, **90** (1990) 33—72
- [22] S.M.Arabei, J.P.Galaup, T.A.Pavich, K.N.Solovyov. *J. Lumin.*, **94-95** (2001) 767—770
- [23] N.Savenkova, R.Kuznetsova, J.Manekina, E.Ermolina, G.Mayer, S.Arabei, T.Pavich, K. Soloviov, I. Kalashnikova, L.Tomilova. *J. Porph. Phthaloc.*, **10** (2006) 857
- [24] Т.Ф.Качура, К.Н.Соловьев, М.П.Цвирко. Способ получения комплексов фталоцианина с редкоземельными элементами, а.с. СССР № 702046 (1979)
- [25] Т.Н.Копылова, В.А.Светличный, Г.В.Майер, А.В.Резниченко, В.М.Подгаецкий, О.В.Пономарева, Л.Г.Самсонова, Д.Н.Филинов, В.А.Помогаев, Е.Н.Тельминов, И.Н.Лапин, Н.Н.Светличная, Е.И.Синченко. *Квант. электрон.*, **33** (2003) 967—974
- [26] Ю.Н.Кукушкин. *Соросовский образоват. журн.*, № 9 (1997) 54—59
- [27] A.W.Snow. *The Porphyrin Handbook*, Eds. K.M.Kadish, K.M.Smith, R.Guilard, Boston, Academic Press, **17** (2000) 129—176
- [28] В.В.Сапунов. *Журн. физ. химии*, **76** (2002) 1221—1227
- [29] L.T.Zhuravlev. *Langmuir*, **3** (1987) 316—318
- [30] Г.П.Гуринович, А.Н.Севченко, К.Н.Соловьев. *Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений*, Минск, Наука и техника (1968)
- [31] Е.Н.Подденежный, А.А.Бойко. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла, Гомель, ГТТУ им. П.О.Сухого (2002)