

УДК 54-185, 539.51

## НЕОДНОРОДНОЕ УШИРЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ В НАНОПОРИСТОМ СТЕКЛЕ

Ю.Л. Колесников, А.Ф. Новиков

Исследовано влияние частоты возбуждающего излучения на параметры спектров флуоресценции адсорбированных молекул. Приведена трактовка наблюдаемых эффектов, исходя из того, что электронные спектры молекул красителей в нанопористом стекле неоднородно уширены. Обнаруженные зависимости в ряде случаев имеют немонотонный характер, поэтому неоднородное уширение не всегда может быть описано простой функцией Гаусса. Показано, что природа неоднородного уширения в этом случае связана прежде всего с вариациями потенциала межмолекулярных взаимодействий адсорбата с адсорбентом. Эти вариации определяются переменной локальной кривизной поверхности пор и сосуществованием различных устойчивых ориентаций молекул на поверхности.

**Ключевые слова:** спектроскопия молекулярной флуоресценции и поглощения; молекулы органических красителей; межмолекулярные взаимодействия; нанопористые силикатные стекла.

### Введение

Методы осаждения различных веществ в порах матриц, изготовленных из силикатного стекла, известны достаточно давно [1–3]. Однако интерес к подобным системам не ослабевает, главным образом, в связи с интенсивным развитием наноконпозиционных технологий. Предприняты активные исследования органических и неорганических веществ в виде молекулярных кластеров и даже отдельных молекул, распределенных в объеме матриц, содержащих в себе систему пор с размерами вплоть до единиц нанометров [4–7].

Нанопористые стекла не всегда играют лишь роль пассивного носителя для внедренного в поры активного вещества. Как правило, состояние и свойства такого рода стекол оказывают существенное влияние на свойства системы в целом. К настоящему времени структура и свойства нанопористых стекол достаточно подробно изучены во многих работах [3–9]. Особый интерес представляют нанопористые стекла с удельной поверхностью до  $100 \text{ м}^2/\text{см}^3$  и более: они обеспечивают диспергирование вещества внутри матрицы вплоть до отдельных молекул, так что появляется возможность исследовать свойства изолированных молекул.

Среди прочих методов исследования состояния сложных молекул на внутренней поверхности пор матрицы, в частности, молекул органических красителей, особое место принадлежит спектрально-оптическим методам, включая интерпретацию получаемых спектров люминесценции, поглощения и флуоресценции.

В отличие от состояния молекул в жидких растворах, молекулы в порах матрицы адсорбированы на поверхности диэлектрика при отсутствии растворителя. Гетерогенный характер таких систем оказывает существенное влияние на флуоресцентные свойства молекул красителей, закрепленных на поверхности пор, так что спектральное поведение этих молекул отличается от того, что имеет место в растворе. Одним из проявлений таких отличий является наблюдаемое уширение спектров флуоресценции.

Среди сравнительно недавних исследований, проведенных в этом направлении независимо от данной работы и с другими красителями, следует отметить [10–12]. Так, в [10,12] сообщается о наблюдаемой спектральной неоднородности, вызываемой взаимодействием адсорбированных молекул (эозина, антрацена, родамина 6Ж). Отмечается неоднородное уширение энергетических уровней электронов, приводящее к дисперсии спектральных полос и линий. Высказывается предположение о возможных вариациях угла между молекулами, закрепленными на поверхности пор стекла.

Целью данной работы являются наблюдение и интерпретация неоднородного уширения спектров флуоресценции молекул ряда красителей, что позволит оценить состояние и ориентацию молекул на поверхности неорганического диэлектрика, притом не плоской, а искривленной.

### Методика эксперимента

Образцы пористого натриевоборосиликатного стекла ДВ-1М изготавливались с использованием поэтапной термической и химической обработки исходного монолитного натриевоборосиликатного стекла ДВ-1, следуя известной технологии [4, 5]. Исходное стекло представляло собой ликвидировавшее стекло (оксид натрия – 6,8%; оксид бора – 26,7%; диоксид кремния – 66,0%; остальное – прочие компоненты). В объеме стекла было обеспечено разделение щелочной и силикатной фаз. Затем образцы выдерживались в водном трехнормальном растворе соляной кислоты, в результате чего натриевоборатная фаза выщелачивалась и удалялась из объема стекла. Затем образцы достаточное время промывались в дистиллированной воде, после чего высушивались и отжигались на воздухе при температуре +550 °С. В результате в стекле создавалась сквозная система сообщающихся пор внутри силикатного по преимуществу каркаса.

Полученная пористая матрица пропитывалась раствором выбранного флуоресцентного красителя до достижения сорбционного равновесия (время пропитки – до 24 часов). Молекулы красителей вводились в поры матрицы из этанольного раствора, после чего образцы извлекались из раствора и нагревались на воздухе при +50 °С для испарения растворителя. Дополнительно проводилась вакуумная термообработка образцов в условиях +150 °С ( $10^{-4}$  Торр). В результате такой обработки молекулы флуоресцентных красителей оказывались закрепленными на поверхности нанопор и практически изолированными друг от друга (объемная концентрация – около  $10^{-17}$  см<sup>3</sup>).

Спектры поглощения нанопористых образцов и пропитывающих растворов снимались на спектрофотометрах U-3200 (Hitachi, Japan), Lambda19 (Perkin-Elmer, USA) и СФ-26 (ЛОМО, Россия) в спектральном диапазоне 300–800 нм. Спектры флуоресценции снимались на спектрофотометрах Fluorolog (USA) и ДФС-24 (ЛОМО, Россия).

### Экспериментальные результаты

Предпринятые нами рентгеновские исследования в области малых углов рассеяния, а также рутинная обработка изотерм адсорбции в области капиллярной конденсации однозначно продемонстрировали практически моносферное распределение размеров пор внутри нанопористого стекла с максимумом в районе 8–9 нм [8, 9]. Рассчитанный фактор объемной пористости составлял примерно 28%, а удельная поверхность – 106 м<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>. Исследуемые нанопористые стекла характеризуются изотермой IV типа (подтип А) по классификации Грегга [13]. Этот факт свидетельствует о присутствии в объекте пористой структуры в виде вытянутых сообщающихся нанокапилляров с открытыми концами. Такая структура обеспечивает, во-первых, проницаемость для молекул из окружающей жидкой и газообразной среды, во-вторых, оптическую прозрачность образцов в видимом диапазоне спектра.

Предварительно нами были исследованы и проанализированы спектры флуоресценции многих красителей, сорбированных нанопористыми матрицами. Было показано [14], что энергии связи между молекулами красителя и поверхностью значительно слабее, чем энергии химической связи. Учитывая это, а также обнаруженную нами обратимость сорбционных процессов [9], мы делаем вывод именно о физическом (не химическом) характере адсорбции молекул внутри пористого стекла. Об этом же свидетельствует и подобие формы спектральных кривых красителей в матрице и в растворе.

На рис. 1, а, приведены спектры поглощения (кривая 1 – длинноволновая полоса) и флуоресценции (кривая 2) красителя родамина 6Ж (Rhodamine 6G) в пористом стекле. Структурная формула молекулы представлена на рис. 1, б. Отметим, что положение максимумов полос смещается по оси частот относительно таковых для этанольных растворов, так что величина стоксовского сдвига уменьшается. На рис. 1, а (кривая 3), показана зависимость частоты  $\nu_m^f$ , соответствующая спектральному максимуму флуоресценции, от частоты возбуждающего света  $\nu_{вх}$ . Как видно из рисунка, по мере перехода типа возбуждения

от стоксовского к антистоксовскому полюса флуоресценции монотонно сдвигается в длинноволновую сторону. С понижением возбуждающей частоты  $\nu_{\text{вх}}$  при антистоксовском возбуждении интенсивность флуоресценции резко падает. Однако даже в этом случае сохраняется флуоресценция именно Rhodamine 6G, а не примесей, как это показано в ходе последующих экспериментов.

Нагрев образцов приводит к тушению флуоресценции в стоксовской полосе и к экспоненциальному росту флуоресценции – в антистоксовской. Возрастание флуоресценции во втором случае определяется экспоненциальным ростом заселенности на верхних колебательных уровнях основного синглетного состояния молекулы. Если бы флуоресцировали примеси, то имело бы место только тушение флуоресценции. Помимо этого, на характеристики флуоресценции закрепленных молекул оказывает влияние и сама поверхность пористой матрицы. Особенно отчетливо это влияние проявляется в спектрах, имеющих колебательную структуру. Например, на рис. 2 (кривые 1 и 2) представлены спектры флуоресценции и возбуждения другого красителя, Oxazine 1, в пористом стекле. Структурная формула молекулы представлена на рис. 2 справа. Эти спектры имеют выраженную колебательную структуру при низких температурах. Спектры возбуждения Oxazine 1, полученные при длинноволновой регистрации (например, на частотах  $\nu_1$  и ниже), идентичны друг другу и соответствуют спектру поглощения молекул этого красителя. Как известно [15], спектры поглощения и флуоресценции зеркально симметричны друг другу относительно частоты  $\nu_{00}$  для чисто электронного перехода. На рис. 2, однако, эта симметрия нарушена из-за присутствия дополнительной, более коротковолновой полосы флуоресценции  $\nu_3$ . С другой стороны, при регистрации флуоресценции на частоте  $\nu_2$  спектр возбуждения сдвигается как целое на  $500 \text{ см}^{-1}$  в коротковолновую сторону. Разумеется, здесь мог быть снят спектр возбуждения только в его коротковолновой части. Как будет показано ниже, этот эффект, вероятнее всего, связан с наличием в пористом стекле двух подсистем адсорбированных молекул Oxazine 1.

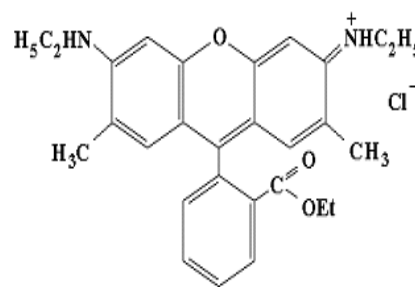
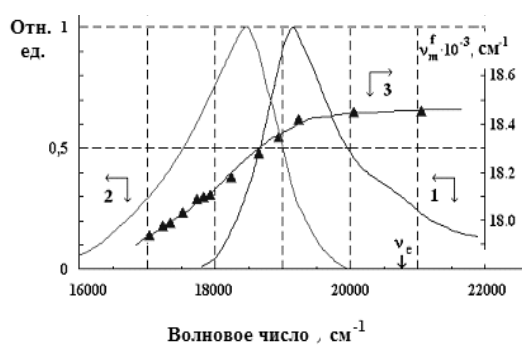


Рис. 1, а. Нормализованные спектры поглощения (1), флуоресценции (2) и зависимость частоты флуоресценции в максимуме  $\nu_m^f$  от частоты возбуждения  $\nu_{\text{вх}}$  (3) для Rhodamine 6G в нанопористом стекле при температуре 296 К. Спектр флуоресценции (2) снят при частоте возбуждения  $\nu_{\text{вх}} = 20800 \text{ см}^{-1}$ . Концентрация красителя  $N \approx 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Погрешность измерения частоты  $\nu_m^f$  меньше  $40 \text{ см}^{-1}$ .

б. Структурная формула молекулы Rhodamine 6G

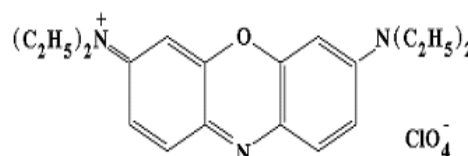
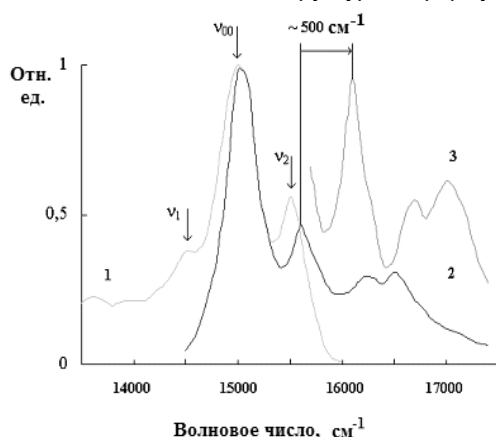


Рис. 2, а. Спектры флуоресценции (1) и возбуждения (2, 3) для Oxazine 1 в нанопористом стекле при температуре 80 К. Спектры возбуждения флуоресценции снимались на частотах  $\nu_1 = 14800 \text{ см}^{-1}$  (2),  $\nu_2 = 15500 \text{ см}^{-1}$  (3). Частота  $\nu_{00}$  соответствует чисто электронному переходу.

б. Структурная формула молекулы Oxazine 1.

Обсуждение результатов

Для обсуждения полученных результатов была использована модель физического взаимодействия многоатомной молекулы с неплоской поверхностью твердотельного диэлектрика. При этом безразлично, является ли адсорбированная молекула ионом (как Rhodamine 6G и Oxazine 1) или нейтральной частицей (Coumarin 30 и Coumarin 7). Для расчета энергии взаимодействия в работе [14] использованы представления о парных потенциалах межмолекулярных сил с последующим их суммированием по частицам адсорбата и адсорбента. При этом молекула адсорбата аппроксимируется однородным трехосным эллипсоидом (см. рис. 3), а адсорбент рассматривается как однородный твердый диэлектрик с искривленной поверхностью. Эллипсоид наделяется электрическими характеристиками молекулы – тензором поляризуемости, вектором дипольного момента, эффективным электрическим зарядом (для ионов) и другими, ответственными за ван-дер-ваальсовское и кулоновское взаимодействия адсорбата и адсорбента.

Оказалось, что энергия взаимодействия многоатомной молекулы с твердой поверхностью как функция расстояния взаимодействия  $z$  имеет вид

$$\Phi(z) = - \left\{ C_1 \frac{\alpha}{(z+a_0)^3} \left[ 1 - \left( \frac{z}{z+a_0} \right)^2 \right]^{-2} + C_2 \frac{\mu}{z^3} + \frac{C_3}{z} \right\} \cdot \left( 1 - \frac{z}{2R} \right)^{-3}, \quad (1)$$

где  $a_0$  – онзагеровский радиус поверхностных частиц адсорбента,  $\alpha$  и  $\mu$  – поляризуемость и дипольный момент молекулы адсорбата;  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$  – константы, отвечающие за действие дисперсионных, индукционно-ориентационных и кулоновских сил соответственно. Множитель в квадратных скобках – поправка на неоднородную поляризуемость молекулы в поле ван-дер-ваальсовых сил; множитель в круглых скобках – поправка на искривленность поверхности радиуса  $R$ . Учет сил отталкивания производился введением идеализации «твердой стенки» с привлечением данных о ван-дер-ваальсовых радиусах атомов.

Расчет по формуле (1) позволяет определить форму потенциальных поверхностей для адсорбата. Для этого по структурной формуле молекулы изучаемого адсорбата нужно определить полуоси эллипсоида формы, а также эллипсоида поляризуемости по аддитивной схеме.

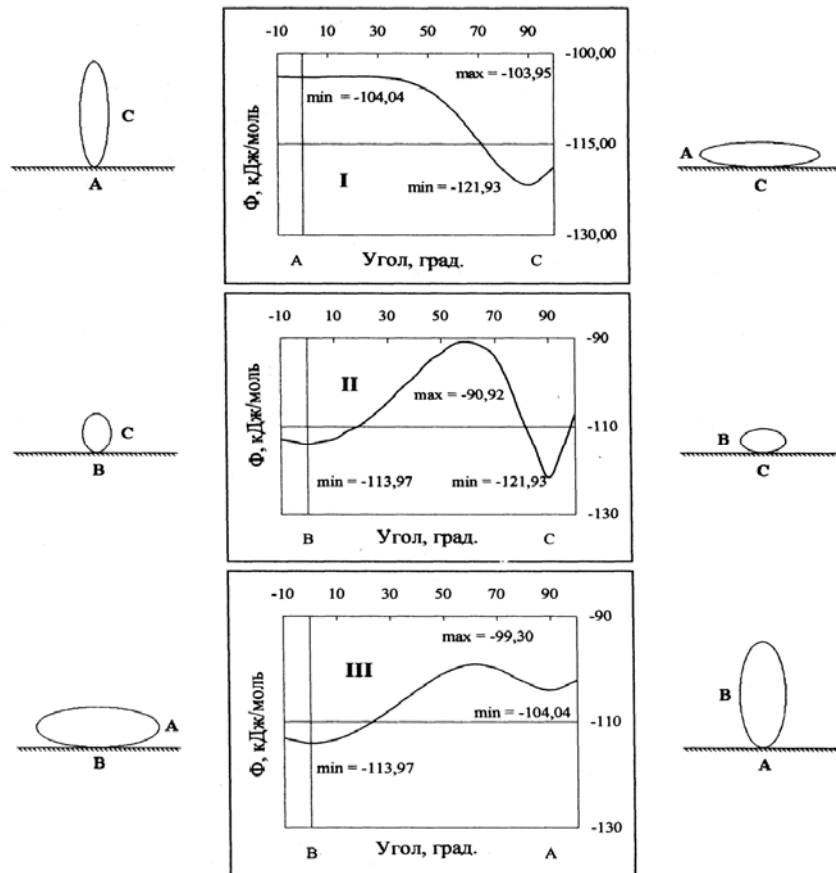


Рис. 3. Рассчитанные поперечные сечения потенциальных поверхностей для молекулы Oxazine 1. Ориентации эллипсоидов относительно поверхности поры представлены схематически как их сечения: I – ас; II – бс; III – аб; а – длинная ось эллипсоида, б – средняя, с – короткая

Три сечения потенциальной поверхности для молекулы Oxazine 1, рассчитанные по формуле (1), показаны на рис. 3 (I, II и III). Особенностью его взаимодействия с поверхностью адсорбента является наличие трех минимумов энергии, соответствующих точкам контакта эллипсоида с поверхностью. Более или менее глубокие минимумы потенциальных кривых появляются в случае контактирования в точках С (рис. 3 – I и II, справа) и В (рис. 3 – II и III, слева). В то же время минимум, соответствующий точке контакта А (рис. 3 – I, слева, и III, справа), слабо выражен при переходе молекулы в положение В (рис. 3 – III) и вовсе отсутствует при переходе к положению С (рис. 3 – I).

Поэтому представляется, что молекулы красителя Oxazine1 преимущественно адсорбируются в порах стекла в положениях В и С (рис. 3 – II). Это и формирует две подсистемы молекул, для которых частоты чисто электронного перехода отличаются на  $\Delta\nu = 500 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, пик при частоте  $\nu_3$  на высокочастотном крыле спектра флуоресценции (рис. 2) обусловлен флуоресценцией «синих» молекул (обладающих большей частотой чисто электронного перехода). Более длинноволновая часть спектра этих молекул маскируется более интенсивным спектром флуоресценции «красных» молекул (с меньшей частотой чисто электронного перехода).

Согласно формуле (1), разность энергий адсорбции Oxazine 1 в положениях С и В равна  $670 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3 – II). Учитывая, что модельные расчеты проведены только для основного состояния молекулы, это неплохо согласуется с наблюдаемой в эксперименте величиной «скачкообразного» сдвига спектра возбуждения Oxazine1 в пористом стекле (см. рис. 2). С другой стороны, учитывая более сложную форму молекулы Rhodamine 6G, следует ожидать большего разнообразия ориентаций этой молекулы относительно поверхности пористого стекла. Вследствие этого имеется целый набор молекул Rhodamine 6G с разными частотами чисто электронного перехода. Поэтому при коротковолновом возбуждении флуоресценции ( $\nu_e > 20000 \text{ см}^{-1}$ ) положение ее спектра не зависит от частоты возбуждения, так как возбуждаются все молекулы. Но по мере уменьшения частоты возбуждения начинает преобладать свечение «красных» центров, и наблюдается длинноволновый сдвиг полосы флуоресценции (рис. 1, кривая 3).

### Заключение

Выполненные в работе исследования показывают, что электронные спектры адсорбатов испытывают значительное неоднородное уширение. Оно имеет сложную природу и вызвано одновременным действием ряда факторов. Наиболее важные среди них – неоднородность поверхности адсорбента (в частности, непостоянство локальной кривизны поверхности пор) и сосуществование различных устойчивых ориентаций молекул на поверхности.

Исследования такого рода молекулярных систем дают основу для более глубокого понимания физики процессов, оно же, в свою очередь, открывает пути для разработки все более совершенных активных элементов лазеров на красителях [16, 17] и сенсоров состава окружающей среды [9, 18].

### Литература

1. Elmer T.H., Nordberg M.E. Survey on the Porous Glasses // Journal of American Ceramic Society. – 1970. – V. 53. – P.171.
2. Macedo P.B., Litovitz T.A. Method of Precipitation of Dopants in a Porous Silicate Glass. US Patent No. 4.110.096. Aug. 29, 1978.
3. Yanowski F., Heyer W. Poröse Gläser: Herstellung, Eigenschaften, Anwendung. –Leipzig: Springer, 1981. – 307 p.
4. Двухфазные стекла: структура, свойства, применения. / Под ред. Варшала В.Г. – Л.: Наука, 1991. – 276 с.
5. Мешковский И.К., Композиционные оптические материалы на основе пористых матриц (Монография). – СПб: СПбГУ ИТМО, 1998. – 332 с.
6. Enke D., Yanowski F., Schwieger W. Porous glass in 21st century. A short review // Microporous and Mesoporous Materials. – 2003. – V. 60. – № 1. – P. 19–30.
7. Алексашкина М.А., Вензель Б.И., Сватовская Л.Г. Пористые стекла как матрица для получения нанокompозитов. // Физика и химия стекла. – 2005. – Т. 31. – № 3. – P. 361–368.
8. Novikov A.F. Characterization of the inner structure and surface of nanoporous sodium-borate-silicate glasses. // Optica Applicata. – 2005. – Vol. XXXV. – № 4. – P. 702–708.
9. Новиков А.Ф. Цвет молекул. Время. Цвет. (Сер. «Выдающиеся ученые НИУ ИТМО», вып. 16). – СПб: НИУ ИТМО, 2011. – 308 с.
10. Гордеева Ю.А. Спектроскопические исследования фотофизических процессов в структурах нанопористое стекло–адсорбированные сложные молекулы. Автореф. дисс. канд. физ.-мат. наук. – МГУ. – 2007.
11. Гордеева Ю.А., Салецкий А.М. Влияние размеров пор силикатного стекла на степень ассоциации молекул красителей. // ЖПС. – 2006. – Т. 73. – № 6. – P. 824–827.

12. Антропова Т.В., Гордеева Ю.А., Рыжиков Б.Д., Салецкий А.М. Перенос энергии электронного возбуждения между разнотипными молекулами красителей в матрице пористого стекла. // ЖПС. – 2005. – Т. 72. – № 4. – Р. 446–449.
13. Gregg S.J., Sing K.S.W., Adsorption, Surface Area & Porosity. – L.– N.Y.: Academic Press, 1967. – 410 p.
14. Сечкарев А.В., Бегер В.Н., Земский В.И. Конфигурационные переходы многоатомных молекул, адсорбированных неоднородной поверхностью диэлектрика // Журнал физической химии. – 1993. – Т. 67. – № 2. – С. 400–407.
15. Lacovicz J.R., Principles of Fluorescence Spectroscopy. – N.Y.: Klewerc Academic Plenum Publishers, 1995. – 682 p.
16. Земский В.И., Колесников Ю.Л., Мешковский И.К. Физика и техника импульсных лазеров на красителях. (Сер. «Выдающиеся ученые СПбГУ ИТМО», вып. 11). – СПб: СПбГУ ИТМО, 2005. – 176 с.
17. Meshkovsky I.K., Zemskii V.I., Kolesnikov Yu.L. Active Dye Laser Microporous Componenets // Proc. SPIE. – 1995. – V. 2380. – P. 298.
18. Кабакова М.М., Колесников Ю.Л., Новиков А.Ф., Тиль Э.Р. Спектрально-оптические наноконпозиционные материалы для применения в химических сенсорах на основе моно- и полимолекулярных индикаторов // Труды Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики–2004». – СПб: СПб ГУ ИТМО, 2005. – С. 105–108.

***Колесников Юрий Леонидович***

– Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, доктор технических наук, профессор, проректор, kolesnikov@mail.ifmo.ru

***Новиков Александр Федорович***

– Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, доктор технических наук, профессор, alexfednov@gmail.com