

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ НАНОПОРИСТЫЙ СИЛИКАТНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ БЛИЖНЕЙ ИК ОБЛАСТИ

С. М. Арабей¹, С. В. Слонская¹,
Т. А. Павич², М. А. Новиков¹

¹Белорусский государственный аграрный технический университет, г. Минск

²Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск

Золь-гель синтез является одним из способов получения оптически прозрачных и механически прочных нанопористых силикатных материалов (тонких плёнок и объёмных матриц) [1]. В последнее время ведётся поиск практических применений таких материалов, окрашенных органическими многоатомными молекулами, в частности, металлофталоцианинами (MePc) [2, 3]. Одним из недостатков окрашенных силикатных материалов является то, что примесные MePc не всегда сохраняют мономерную форму, теряя при этом исходные спектрально-люминесцентные свойства, имеют невысокую термическую и световую стойкость. В настоящей работе приводятся результаты исследования отмеченных свойств нанопористого золь-гель материала на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), окрашенного фенилтио-замещенным Al-фталоцианином ((PhS)₄-PcAlOH, молекулярная структура изображена на вставке рис.1). Такая композиция рассматривается как наноструктурированная система, перспективная для разработки многоцелевых люминесцентных силикатных материалов для спектральной области, примыкающей к

ближнему ИК диапазону [4].

Общий вид электронных спектров поглощения, флуоресценции и возбуждения флуоресценции мономерной формы $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$, характерный для большинства растворителей, изображен на рис. 1.

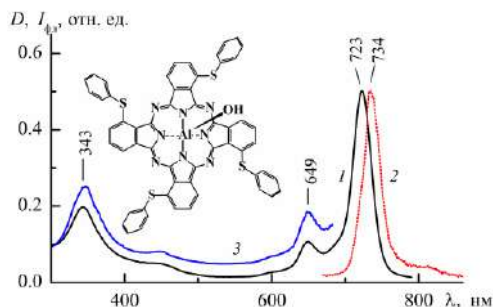


Рис. 1. Спектры поглощения (1), флуоресценции при $\lambda_{\text{возб}} = 343$ нм (2) и возбуждения флуоресценции при $\lambda_{\text{рег}} = 735$ нм (3) $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в диметилформамиде при 298 К

Исследования спектрально-люминесцентных свойств молекул $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ показали возможность их внедрения в объёмную нанопористую твёрдотельную ТЭОС гелематрицу, с сохранением исходной мономерной формы [5]. В работе [6] установлено, что в процессе сушки ТЭОС гелематрицы наблюдается эволюция электронных спектров и примесных центров $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$. При этом спектральное положение максимума Q -полосы поглощения описывается S -образной временной кривой, отражающей эволюционный процесс структурных перестроек примесных центров в нанопорах матрицы, выступающих в данном случае в качестве твёрдотельного нанореактора. Возможные механизмы взаимодействия примесных молекул $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ с

поверхностью нанопор неорганического силикатного каркаса при переходе от золя к высушенному ксерогелю, а также обсуждение природы образующихся примесных центров в мономерной форме, подробно изложены в [6].

Важной характеристикой окрашенного материала является фотостабильность молекул примеси. В работе [5] установлено, что длительное УФ-возбуждение молекул $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в ТЭОС гель-матрице не вызывало изменений спектров поглощения и флуоресценции, свидетельствуя о высокой световой стойкости материала. Авторы [5] связывают фотостабильность силикатного материала с особенностями структуры $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ – способностью аксиального ОН-лиганда атома Al участвовать в реакции поликонденсации ТЭОС. Подтверждением этому служит снижение световой стойкости молекул $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ при их внедрении в двухкомпонентную (ТЭОС в смеси с ВТЭОС (винилтриэтоксисилан)) гель-матрицу. Возбуждение такой матрицы в области полосы Core приводит к заметному падению интенсивности флуоресценции (на ~20% за 600 с) примесных молекул (рис. 2). Во время темновой паузы свечение примесных центров медленно восстанавливается: за 1200 с на ~8%. В [5] сделано предположение, что изменение интенсивности свечения $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в ТЭОС + ВТЭОС гель-матрице при УФ-возбуждении обусловлено генерацией свободных радикалов и их влиянием на параметры деградации энергии возбуждения (на параметры флуоресценции примеси). При возбуждении в Q-полосу (652 нм) изменение интенсивности флуоресценции $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в ТЭОС + ВТЭОС ксерогеле не наблюдается, т. е. возбуждение в красной области спектра не способно генерировать радикалы, что и обеспечивает фотостабильность примесных молекул. Не исключено, что высокая световая стойкость

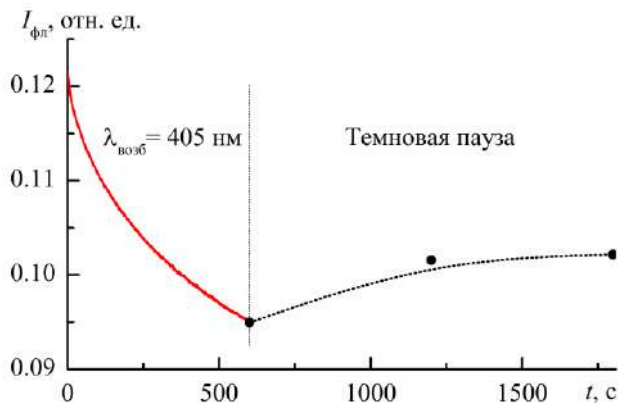


Рис. 2. Временное изменение интенсивности флуоресценции $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в ТЭОС + ВТЭОС матрице при УФ-возбуждении и от длительности последующей темновой паузы

$(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в ТЭОС гель-матрице может быть связана с отсутствием свободных радикалов в неорганическом силикатном материале.

Известно, что $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ можно одновременно применять в терапии и диагностике (тераностике) онкологических заболеваний в качестве светочувствительного вещества [7]. Возможность использования $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в тераностике для живых организмов побудило исследовать его спектрально-люминесцентные свойства в твердотельной силикатной матрице (аналог биополимерных тканей, окружающие примесные молекулы) в диапазоне температур тела человека и высших животных (20–40 °С). Эксперимент показал, что Q -полоса поглощения $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в нанопористой силикатной ТЭОС гель-матрице при повышении температуры от 20 °С до 40 °С испытывает незначительный батохромный сдвиг (рис. 3) на величину $\Delta\lambda \approx 0,5$ нм ($\Delta\nu \approx 10$ см⁻¹).

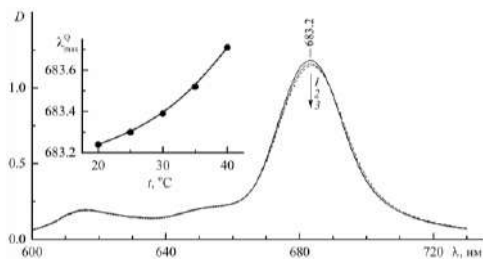


Рис. 3. Область Q -полосы поглощения $(\text{PhS})_4\text{-PcAlON}$ в ТЭОС гель-матрице при 20 (1), 30 (2) и 40 °С (3). На вставке – температурная зависимость положения максимума Q -полосы поглощения

Q -полоса поглощения $(\text{PhS})_4\text{-PcAlON}$ с ростом температуры незначительно уменьшает свою максимальную интенсивность, сохраняя при этом и форму, и полуширину. Такое поведение спектральных параметров в силикатной матрице обусловлено тем, что примесные молекулы химически связаны с поверхностью нанопор и образуют устойчивые во времени спектральные формы. Поэтому незначительное изменение температуры не может существенно повлиять на изменение локального окружения, и тем самым на уширение спектральных полос. Важно, что в рассматриваемом диапазоне температур молекулы $(\text{PhS})_4\text{-PcAlON}$ в нанопористой ТЭОС гель-матрице сохраняют мономерную форму.

В итоге, в работе показана возможность использования $(\text{PhS})_4\text{-PcAlON}$ в качестве допанта нанопористой силикатной ТЭОС гель-матрицы. Оптически однородный материал, содержащий свето- и термостойкий MePc в мономерной форме, может стать основой для разработки различного рода устройств для спектральной области, примыкающей к ближнему ИК диапазону.

Литература

1. Uhlmann D. R. Sol-Gel Science and Technology: Current State and Future Prospects / D. R. Uhlmann, G. Teowee // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 1998. – Vol. 13. – P. 153–162.
2. Павич Т. А. Влияние межмолекулярных взаимодействий и аксиальных лигандов на спектры поглощения металлофталоцианинов в твердотельных матрицах / Т. А. Павич, С. М. Арабей, К. Н. Соловьев // *Журн. прикл. спектроск.* – 2018. – Т. 85, № 1. – С. 5–13.
3. Спектральное проявление агрегации молекул октакарбоксифталоцианина и его цинкового комплекса в нанопористой силикатной гель-матрице / Т. А. Павич [и др.] // *Журн. прикл. спектроск.* – 2020. – Т. 87, № 4. – С. 611–616.
4. Люминесцентный силикатный материал: пат. РБ на изобретение № 24035 / С. М. Арабей, Т. А. Павич, И. В. Станишевский. – 2022.
5. Спектральные и агрегационные свойства молекул фенилтиозамещенного Al-фталоцианина в нанопористых силикатных матрицах / С. М. Арабей [и др.] // *Журн. прикл. спектроск.* – 2022. – Т. 89, № 2. – С. 145–152.
6. Эволюция примесных центров и электронных спектров Al-фталоцианина в силикатном нанореакторе / С. М. Арабей [и др.] // – *Журн. физ. химии.* – 2023. – Т. 97, № 6. – С. 843–849.
7. Hydroxylaluminium Tetra-3-Phenylthiophthalocyanine is a New Effective Photosensitizer for Photodynamic Therapy and Fluorescent Diagnosis / I. G. Meerovich [et al.] // *Bull. Exp. Biol. Med.* – 2005. – Vol. 139, No. 4. – P. 427–430.