

# Фоточувствительность нанопористых стекол и полимеров, легированных молекулами $\text{Eu}(\text{fod})_3$

В.И.Герасимова, Ю.С.Заворотный, А.О.Рыбалтовский, Д.А.Леменовский, В.А.Тимофеева

*Изучена кинетика распада интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) ионов  $\text{Eu}^{3+}$  (переходы  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ) под действием УФ излучения, включая лазерное, в нанопористом стекле типа Vycor и прозрачных полимерах, легированных молекулами  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  (где fod – 6,6,7,7,8,8,8-гептофтор-2,2-диметил-3,5-октадионат) с помощью раствора сверхкритического  $\text{CO}_2$ . Установлено, что падение интенсивности ФЛ связано с фотоиндуцированным процессом трансформации лигандной составляющей комплекса (fod), а скорость распада существенно зависит от типа матрицы. Предложены модели механизмов фоторазрушения исходного комплекса, связанных в одном случае с возбуждением в синглетную ( $S_0 \rightarrow S_1$ -переход) полосу поглощения лиганда, а в другом – в полосу переноса заряда лиганд–металл.*

**Ключевые слова:** фотохимия, фотолюминесценция, полимеры, нанопористое стекло, сверхкритическая импрегнация, фотораспад.

## 1. Введение

Хелаты редкоземельных элементов, в частности молекулы  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  (где fod – 6,6,7,7,8,8,8-гептофтор-2,2-диметил-3,5-октадионат), довольно часто вводятся в прозрачные диэлектрики типа кварцевого стекла [1, 2], стекла, полученного золь-гельным методом [3–5], а также в различные полимерные материалы [6–8]. Как известно (см., напр., [5–8]), для практических применений данных материалов используются хорошие люминесцентные характеристики ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , связанные с возбуждением  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ -перехода в красной области спектра. Такие активированные европием материалы могут быть основой для создания лазерно-активных сред [9], различных люминесцентных датчиков [10] или матриц для эффективной записи информации с высокой степенью плотности [11]. В работе [8] было показано, как оптическое волокно, изготовленное на базе полиметилметакрилата, легированного  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ , может быть использовано в качестве оптического усилителя. Во всех этих случаях возникает необходимость проведения отдельных исследований фотохимических процессов, инициированных воздействием ближнего УФ излучения и возникающих в самих молекулах хелатов, которые находятся в окружении матрицы определенного состава. Таким образом, выяснение конкретного механизма фотоиндуцированного распада молекул хелатов европия в разных прозрачных диэлектриках должно привести к разработке путей как для повышения, так и для понижения фоточувстви-

тельности подобных сред в зависимости от конкретных целей при использовании этих матриц.

Введение металлоорганических соединений (МОС) во внутренний свободный объем исследуемых образцов с помощью сверхкритических сред (СКС), в частности сверхкритической двуокиси углерода, для модификации их оптических свойств представляется весьма прогрессивным способом легирования [12, 13].

В настоящее время наиболее эффективным и удобным способом возбуждения красной люминесценции хелатов европия является возбуждение через синглетные уровни поглощения ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) органических лигандов [8, 14, 15], которые расположены в ближней УФ области. В этом случае энергия возбуждения резонансно передается через синглет-триплетную систему уровней лиганда на уровни  $^5\text{D}_j$  ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Соответственно представляет интерес выяснить, как и при каких условиях возбуждения (состав матрицы, длина волны возбуждения, концентрация хелатов) может проявиться механизм фотоиндуцированного разрушения молекул хелатов, приводящий к деградации интенсивности красной фотолюминесценции (ФЛ) ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Необходимо также установить, связан ли (хотя бы частично) этот процесс деградации с механизмом фотоиндуцированного изменения валентности европия. Целью и содержанием настоящей работы является проведение экспериментальных исследований, направленных на решение этих вопросов.

## 2. Образцы и экспериментальная методика

В экспериментах использовались пластинки толщиной 1.7 мм из пористого кварцевого стекла Porous Vycor (Bioanalytical Systems Inc., США) со средним размером пор 4 нм, пластинки толщиной 1 мм из полиметилметакрилата (ПММА) и пленки толщиной 300 мкм из полидиметилсилоксана (ПДМС) и полипропилена (ПП). Поликристаллический порошок  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  (ALDRICH Chemical Comp.) вводился в матрицы через раствор сверхкритического  $\text{CO}_2$ . Схема экспериментальной установки

**В.И.Герасимова, Ю.С.Заворотный, А.О.Рыбалтовский.** НИИ ядерной физики им. Д.В.Скобельцына Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, Россия, 119992 Москва, Воробьевы горы; e-mail: aor@raven.phys.msu.ru

**Д.А.Леменовский.** Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, химический факультет, Россия, 119992 Москва, Воробьевы горы; e-mail: daly@org.chem.msu.ru

**В.А.Тимофеева.** Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 20 марта 2006 г.

Табл.1. Концентрации и условия сверхкритической импрегнации в исследуемых образцах.

Матрица	$t_{\text{им}}$ (ч)	$T_{\text{им}}$ (°C)	$P_{\text{им}}$ (атм)	$N_{\text{им}}$ (см <sup>-3</sup> )	$N$ (см <sup>-3</sup> )
Vycor	2	50	130	$10^{16}$	$2 \times 10^{17}$
ПММА	1	80	250	$1.4 \times 10^{18}$	$3.8 \times 10^{18}$
ПДМС	1	80	250	$10^{16}$	$10^{17}$
ПП	1	80	250	$1.4 \times 10^{18}$	$9 \times 10^{17}$
ПДМС	1	80	215	$2.6 \times 10^{18}$	$4 \times 10^{19}$

Примечания:  $t_{\text{им}}$  – время импрегнации;  $T_{\text{им}}$  и  $P_{\text{им}}$  – температура и давление CO<sub>2</sub> в камере;  $N_{\text{им}}$  и  $N$  – концентрация Eu(fod)<sub>3</sub> в растворе CO<sub>2</sub> и в образцах после импрегнации.

для импрегнации сверхкритического CO<sub>2</sub> была представлена в работе [12]. Данные по условиям импрегнации сверхкритического CO<sub>2</sub> и концентрациям в различных образцах собраны в табл.1.

Спектры оптического поглощения регистрировались в диапазоне 200–650 нм с помощью дейтериевой лампы ДДС-30 и лампы накаливания, монохроматора МДР-6 (спектральное разрешение 0.2 нм) и фотоумножителя ФЭУ-100.

Для исследования фотохимических процессов применялась установка, позволяющая облучать образец либо мощным УФ излучением, выделяемым из спектра ртутно-дуговой лампы высокого давления ДРШ-500 (использовалось суммарное излучение двух соседних линий с  $\lambda = 312.6$  и  $313.2$  нм), либо излучением аргонового лазера Veam Lock 2080, Spectra Physics (суммарное излучение двух линий с  $\lambda = 351.1$  и  $363.8$  нм). Плотности мощности и времена облучения представлены в табл.2. Кроме того, в отдельных экспериментах облучение проводилось с помощью УФ светодиода NSHU590 ( $\lambda_{\text{max}} = 380$  нм, полуширина линии излучения 0.1 эВ, плотность мощности 0.1 Вт/см<sup>2</sup>). Наблюдение красной ФЛ ионов Eu<sup>3+</sup> (переходы  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ) проводилось с помощью фотоэлектронного умножителя R300 (Hamamatsu), опорный фотоприемник представлял собой кремниевый фотодиод ВРХ-65, в качестве опорного сигнала использовался люминофор, имеющий постоянный квантовый выход в диапазоне 350–650 нм. Сигналы люминесценции и опорного фотоприемника регистрировались цифровым запоминающим осциллографом Tektroniks (TDS-1012), затем сигнал ФЛ в каждой временной точке нормировался на опорный.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

#### 3.1. Облучение ртутной лампой

Как уже отмечалось выше, возбуждение красной ФЛ у молекул Eu(fod)<sub>3</sub>, внедренных в различные матрицы, наиболее эффективно происходит через синглетные уровни

поглощения лиганда. Поэтому естественно, что первые эксперименты, связанные с изучением механизма фотоиндуцированного распада этих молекул, проводились при возбуждении лигандной составляющей комплекса излучением отдельных линий ртутной лампы. Соответствующая полоса поглощения с максимумом вблизи 4.28 эВ (292 нм), которая, в свою очередь, может быть представлена совокупностью двух компонент с максимумами при 3.91 эВ (320 нм) и 4.25 эВ (295 нм), показана на рис.1 для спиртового раствора (концентрация  $10^{17}$  см<sup>-3</sup>) молекул Eu(fod)<sub>3</sub>. Природа такой структуры полосы обусловлена, по нашему мнению [14, 16], существованием двух форм молекул: основной (поглощающей на  $\lambda = 295$  нм) и гидролизованной (на  $\lambda = 320$  нм). Исследования спектров поглощения в этой области для различных матриц, содержащих молекулы Eu(fod)<sub>3</sub>, показали, что положение максимума полосы синглетного поглощения не сильно изменяется в зависимости от вида матрицы [14]. Поэтому используемая длина волны возбуждающего излучения ртутной лампы в каждом из рассматриваемых случаев попадает в область данной полосы поглощения. Как видно на примере ПП (рис.2), воздействие такого излучения приводит к заметному уменьшению интенсивности синглетной полосы и, как следствие этого, к падению интенсивности красной люминесценции при возбуждении в указанную полосу поглощения.

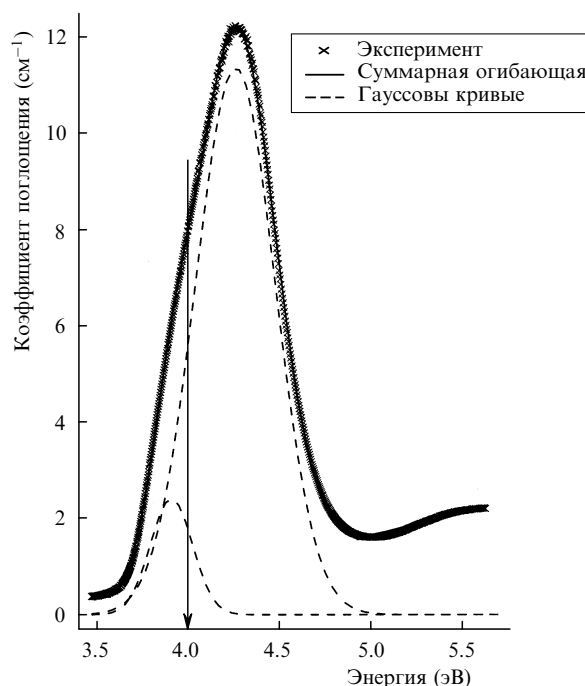


Рис.1. Спектр поглощения спиртового раствора Eu(fod)<sub>3</sub> (концентрация  $10^{17}$  см<sup>-3</sup>). Стрелка соответствует  $\lambda = 313$  нм.

Табл.2. Данные по кинетике спада интенсивности ФЛ ионов Eu<sup>3+</sup> (переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ) в процессе УФ облучения в различных матрицах.

Матрица	$N$ (см <sup>-3</sup> )	$\alpha L$	ДРШ-500		Аг-лазер		8 Вт/см <sup>2</sup>		
			0.1 Вт/см <sup>2</sup>	1.5 Вт/см <sup>2</sup>	1.5 Вт/см <sup>2</sup>	8 Вт/см <sup>2</sup>	8 Вт/см <sup>2</sup>	8 Вт/см <sup>2</sup>	
			$t$ (мин)	$t_1$ (мин)	$t_2$ (мин)	$t_1$ (мин)	$t_2$ (мин)	$t_1$ (мин)	$t_2$ (мин)
Vycor	$2 \times 10^{17}$	2.3	$6.3 \pm 0.1$	–	–	–	–	–	–
ПММА	$3.8 \times 10^{18}$	1.8	$9.0 \pm 0.7$	–	–	–	–	–	–
ПДМС	$10^{17}$	0.6	$14.3 \pm 0.2$	–	–	–	–	–	–
ПП	$9 \times 10^{17}$	1.5	$30.6 \pm 0.6$	$0.3 \pm 0.01$	$8.0 \pm 0.8$	$0.1 \pm 0.01$	$4.0 \pm 0.4$	$0.1 \pm 0.01$	$4.0 \pm 0.4$

Примечания:  $N$  – концентрация Eu(fod)<sub>3</sub>;  $\alpha$  (в см<sup>-1</sup>) – коэффициент поглощения на  $\lambda = 313$  нм;  $L$  (в см) – толщина оптического слоя;  $t_{1,2}$  – время спада интенсивности ФЛ в е раз;  $t$  – «быстрое» время спада интенсивности ФЛ («медленное» время спада при облучении лампой ДРШ-500 не измерялось).

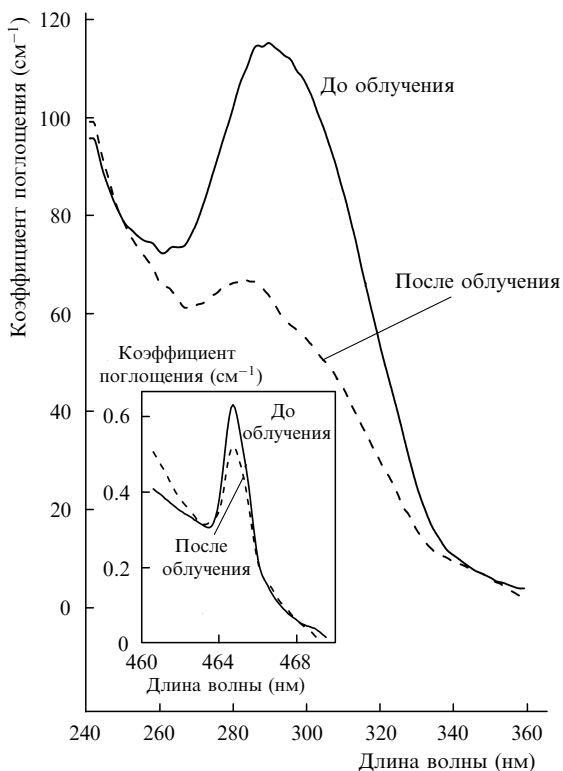


Рис.2. Спектр поглощения ПП до и после УФ облучения лампой ДРШ-500 ( $\lambda \approx 313$  нм, время облучения 20 мин). На вставке – спектр поглощения ПДМС до и после УФ облучения лампой ДРШ-500 ( $\lambda \approx 313$  нм, время облучения 60 мин).

Результаты исследования кинетики падения интенсивности красной ФЛ при данном способе возбуждения для различных легированных матриц представлены на рис.3. Анализ кинетических кривых (см. табл.2), полученных при возбуждении ртутной лампой таких матриц, как

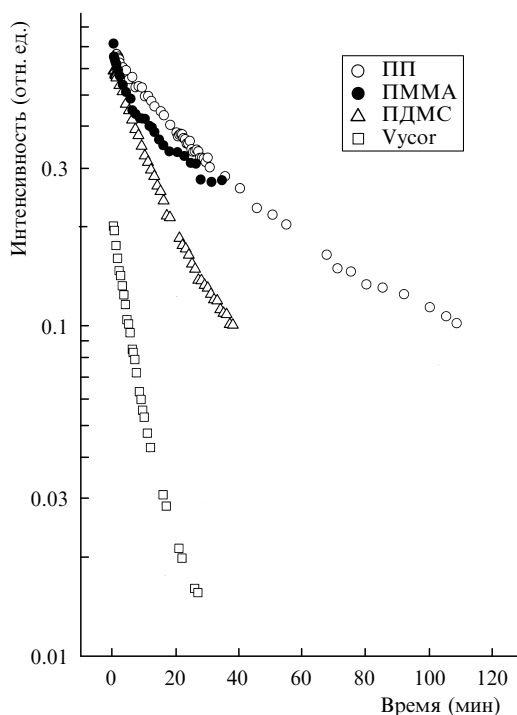


Рис.3. Спад интенсивности ФЛ ионов  $\text{Eu}^{3+}$  (переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ) под действием УФ излучения лампы ДРШ-500 ( $\lambda \approx 313$  нм) для разных образцов (табл.1).

стекло Vycor, ПММА, ПДМС и ПП, показывает, что наиболее медленный спад интенсивности ФЛ имеет место в ПП, а наиболее быстрый – в стекле Vycor. При этом во всех рассмотренных случаях наблюдаемая кинетика соответствует одному и тому же типу процесса фоторазрушения молекул  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ . Наиболее высокая эффективность разрушения молекул в стекле Vycor связана, скорее всего, с наличием большого свободного объема [12, 13] по сравнению с другими материалами, что облегчает возможность релаксации трансформированных в результате облучения молекул  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  в новые состояния.

На примере ПДМС (табл.1) было установлено, что такой способ облучения (см. вставку на рис.2) одновременно с эффективным спадом интенсивности красной ФЛ (переходы  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$  ионов  $\text{Eu}^{3+}$ ) приводит к заметному уменьшению интенсивности как обеих составляющих полосы поглощения лиганда, так и узкой полосы поглощения с максимумом на  $\lambda = 464.8$  нм (переход  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$  ионов  $\text{Eu}^{3+}$ ). Полученный результат можно трактовать в пользу механизма разрушения исходного комплекса  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  и одновременного изменения зарядового состояния ионов европия ( $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ ). Аналогичные результаты были представлены в [17], где для раствора  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  были изучены спектры УФ поглощения до и после УФ облучения (на  $\lambda = 300$  нм). При этом наблюдалось падение интенсивности полосы поглощения лиганда и рост интенсивности полосы поглощения перехода  ${}^4\text{f} \rightarrow {}^5\text{d}$  для ионов  $\text{Eu}^{3+}$ .

Подобный эффект при сходных условиях возбуждения в синглетную полосу поглощения был описан в [18] для близких по своей структуре комплексов ацетилацетонатов марганца ( $\text{Mn}(\text{AA})_3$ ) в спиртовых растворах, где эффект перехода  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  удалось обнаружить методом ЭПР. Анализируя совокупность результатов, полученных методами абсорбционной спектроскопии и ЭПР, авторы этой работы пришли к выводу, что одновременно с процессом перезарядки ионов марганца идет процесс трансформации лигандной составляющей с образованием радикала на одном из лигандов. К сожалению, в наших условиях попытки обнаружить появление парамагнитных ионов  $\text{Eu}^{2+}$  в облученных УФ излучением образцах ПДМС не увенчались успехом. Измерения проводились на спектрометре трехсантиметрового диапазона РЭ-1306 при комнатной температуре. Трудности в обнаружении таких центров связаны с большой шириной самой линии парамагнитного поглощения из-за наличия в составе европия двух изотопов –  ${}^{151}\text{Eu}$  и  ${}^{153}\text{Eu}$  – с ядерными спинами 5/2. Кроме того, в случае, когда рядом с парамагнитным ионом  $\text{Eu}^{2+}$  будет находиться радикал на лиганде, сигнал ЭПР может вообще не регистрироваться из-за сильных спин-спиновых взаимодействий. Такая ситуация, кстати, тоже рассмотрена в [18] для молекул  $\text{Mn}(\text{AA})_3$  в замороженных спиртовых растворах.

### 3.2. Облучение аргоновым лазером

Используемое в настоящих экспериментах излучение аргонового лазера также приводит к фотообесцвечиванию полосы синглетного поглощения молекул  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ . На рис.4 представлены спектры поглощения образцов ПП, легированных этим МОС, до и после воздействия излучения. Эффект обесцвечивания полосы достаточно велик, особенно при плотности мощности излучения  $8 \text{ Вт/см}^2$ , когда ее амплитуда уменьшается в несколько

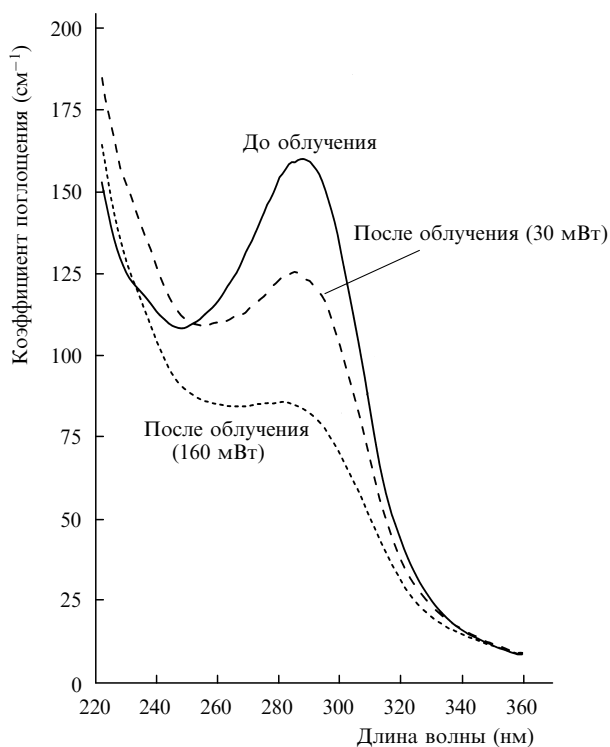


Рис.4. Спектр поглощения ПП до и после УФ облучения Аг-лазером (суммарное излучение на  $\lambda = 351$  и  $364$  нм, время облучения 30 мин).

раз по сравнению с исходной. В данном случае длина волны излучения достаточно далеко отстоит от максимума полосы синглет-синглетного поглощения ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) и, по-видимому, также не попадает в полосу синглет-триплетного поглощения ( $S_0 \rightarrow T_1$ ) лигандной составляющей, которая согласно [19] находится в области  $\lambda = 440$  нм. Мы считаем, что в этой ситуации возбуждение самой молекулы происходит в полосу переноса заряда лиганд-металл (ПЗЛМ), максимум которой находится в области  $\lambda = 360$  нм. Действительно, при измерениях спектров поглощения образцов ПП с большим содержанием молекул  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  (концентрация более  $10^{19}$  см $^{-3}$ ) в этой области было обнаружено поглощение, которое можно приписать полосе ПЗЛМ [20]. Интенсивность этой полосы оказывается, как минимум, на два порядка ниже интенсивности полосы синглетного перехода. Тем не менее можно полагать, что именно возбуждение в данную полосу лазерным излучением с достаточно высокой мощностью (по сравнению с излучением ртутной лампы) приводит к эффективному распаду полосы синглетного поглощения и, следовательно, к падению интенсивности красной ФЛ.

Представленные далее экспериментальные результаты, полученные при возбуждении образцов в эту полосу поглощения, демонстрируют также некоторые особенности механизма распада молекул  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  при указанном способе возбуждения. На рис.5 представлены кинетические кривые изменения интенсивности красной ФЛ со временем облучения легированного образца ПП. С увеличением мощности падающего излучения эффективность спада возрастает, но характер кинетических кривых не меняется. Сами кривые в отличие от рассмотренного выше случая облучения ртутной лампой демонстрируют двухстадийный характер кинетики спада. Первая стадия – быстрый спад – соответствует времени порядка 0.1–0.3 мин, а вторая стадия отвечает спаду со временем,

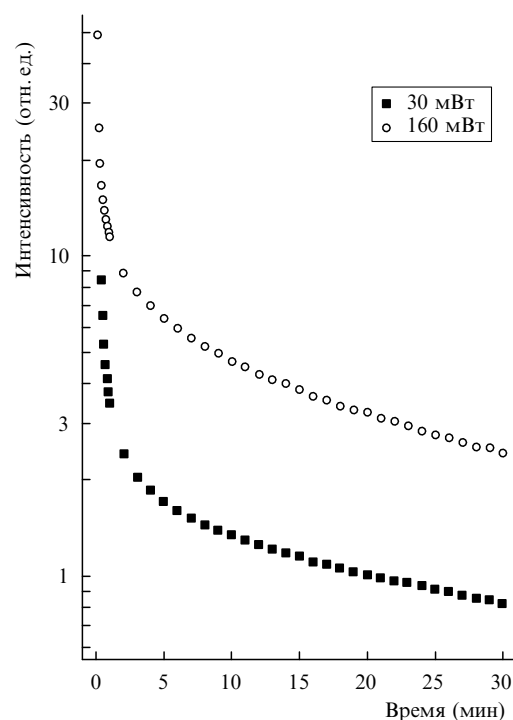
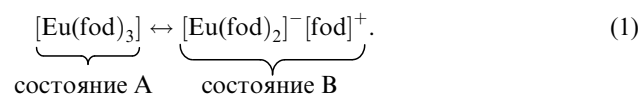
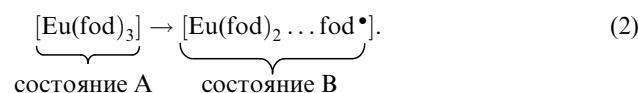


Рис.5. Спад интенсивности ФЛ ионов  $\text{Eu}^{3+}$  (переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ) в ПП под действием УФ излучения Аг-лазера (суммарное излучение на  $\lambda = 351$  и  $364$  нм) при двух мощностях облучения.

на порядок большим (см. табл.2). Можно предположить, что в процессе возбуждения молекул квантами света с разной энергией реализуются две возможности их трансформации. Одна возможность связана с возбуждением в полосу ПЗЛМ, когда имеет место ситуация с перераспределением заряда в самой молекуле:



Этот процесс соответствует быстрой стадии спада. Состояние В может быть обратимым при определенных условиях (как показывают наши дальнейшие эксперименты), например при комнатной температуре. Вторая возможность связана с более высокоэнергетическим возбуждением МОС в синглетную полосу поглощения лиганда. В этом случае мы имеем дело с медленной стадией распада молекул и, по-видимому, в стабилизации конечных продуктов распада участвует матрица:



Здесь одновременно наблюдается процесс изменения заряда:  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ . Реакция подобного типа была представлена в работе [18] как один из возможных вариантов фотораспада молекул ацетилацетоната марганца в спиртовых растворах при УФ возбуждении. Вполне возможно, что при длительном или высокоинтенсивном лазерном облучении центры из состояния В будут трансформироваться в конечное состояние С, и тогда состояние В можно рассматривать как промежуточное для данной ситуации. Последующие эксперименты, проведенные с возбуждением легированных образцов ПП с

помощью УФ светодиода, подтверждают высказанные здесь предположения.

В заключение этого раздела отметим, что кривые поглощения для образца, зарегистрированные в диапазоне 200–400 нм после окончания быстрой стадии спада интенсивности ФЛ, совпадают по форме с кривыми, полученными на стадии замедленного спада. Полученный результат свидетельствует о том, что эти стадии относятся к обеим формам молекул (исходной и гидролизованной [14, 16]), отвечающих за суммарную полосу синглет-синглетного поглощения.

### 3.3. Облучение УФ светодиодом

Эксперименты по наблюдению кинетики спада интенсивности красной ФЛ в легированных образцах ПП при возбуждении УФ светодиодом, длина волны излучения которого также попадает в полосу ПЗЛМ, подтверждают наличие эффекта обратимости для трансформированных молекул (состояние В). Как и в случае облучения аргоновым лазером, имел место двухстадийный спад интенсивности ФЛ (рис.6). Следует подчеркнуть, что при этом стадия быстрого спада (состояние В) многократно наблюдалась при повторении этапов включения–выключения светодиода с постепенным уменьшением эффекта обратимости. Время между отдельными экспозициями, т. е. между моментом окончания последнего акта облучения и началом следующего, составляло порядка 15 мин. Отметим, что эффект обратимости отсутствовал в образцах, предварительно экспонированных излучением аргонового лазера или ртутной лампы.

Таким образом, приведенные здесь результаты действительно свидетельствуют о том, что при длительном или высокоинтенсивном облучении (УФ светодиодом или аргоновым лазером соответственно) с возбуждением в полосу ПЗЛМ существует вероятность и такого процесса:  $A \rightarrow B \rightarrow C$ , т. е. состояние В можно рассматривать как некое промежуточное состояние для трансформированной молекулы. В данном случае мы полагаем, что конечное состояние трансформированной молекулы в двухстадийном процессе совпадает с состоянием С, аналогичным состоянию В (см. реакцию (2)), хотя это предположение требует, конечно, дополнительной аргументации. Следует обратить внимание на то, что подобного типа фотоиндуцированные процессы для цен-

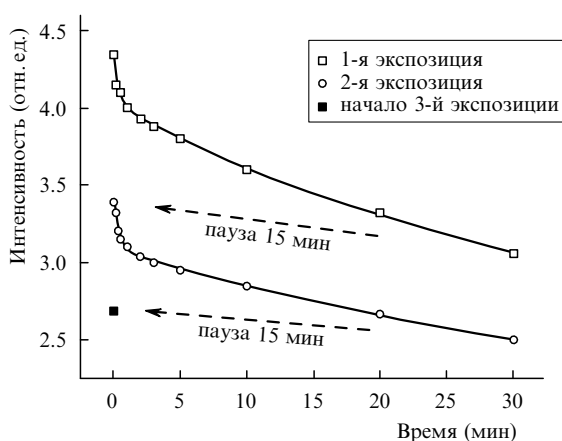


Рис.6. Спад интенсивности ФЛ ионов  $\text{Eu}^{3+}$  (переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ) в ПП под действием излучения УФ светодиода ( $\lambda = 380$  нм) при разных экспозициях.

тров окраски с участием промежуточного, термически обратимого состояния известны для некоторых радиационных центров в стеклообразном  $\text{SiO}_2$  и экспериментально исследовались на  $\gamma$ -облученных волоконных светодиодах с сердцевиной из кварцевого стекла [21].

## 4. Заключение

Исследованы изменения спектров поглощения и кинетика спада интенсивности ФЛ ионов  $\text{Eu}^{3+}$  (переходы  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ) под действием УФ лазерного и некогерентного излучения в нанопористом стекле  $\text{Vucog}$  и некоторых прозрачных полимерах, легированных молекулами  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  через раствор сверхкритического  $\text{CO}_2$ . Возбуждение молекул осуществлялось либо в синглет-синглетную полосу поглощения лиганда (монохроматизированное излучение ртутной лампы), либо в полосу ПЗЛМ-комплекса  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  (излучение аргонового лазера и УФ светодиода). Установлено, что в обоих случаях падение интенсивности ФЛ связано с разрушением лигандной составляющей МОС, что, в свою очередь, проявляется в уменьшении интенсивности синглет-синглетной полосы поглощения в области  $\lambda = 290$  нм. Скорость разрушения при возбуждении в синглетную полосу сильно зависит от типа матрицы и оказывается максимальной в стекле  $\text{Vucog}$  и минимальной – в ПП. Сделано предположение о связи этого явления с величиной свободного объема, который занимают молекулы  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ .

Особенности механизма фоторазрушения молекул  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  при возбуждении в полосу ПЗЛМ с максимумом вблизи  $\lambda = 360$  нм были изучены на легированных образцах ПП. Установлен двухстадийный характер кинетики спада интенсивности ФЛ с наличием быстрой компоненты ( $t = 0.1 - 0.3$  с). Появление такой компоненты при возбуждении в полосу ПЗЛМ указывает на существование определенных различий в механизме фоторазрушения этих молекул при разных способах облучения.

Предложена модель, согласно которой при возбуждении в полосу ПЗЛМ происходит трансформация молекулы, связанная с перераспределением заряда между лигандной частью и редкоземельным ионом (состояние В). Этот процесс соответствует быстрой стадии спада интенсивности ФЛ. При возбуждении в полосу синглетного поглощения лиганда происходят более сильные изменения, связанные с образованием комплекса двухвалентного европия и радикала на лиганде (состояние С). В этом случае релаксация конечных состояний молекулы зависит от свойств окружающей матрицы.

На основании полученных экспериментальных данных можно утверждать, что состояние В молекулы является промежуточным между исходным состоянием А и конечным состоянием С. При больших дозах УФ излучения в случае возбуждения в полосу ПЗЛМ может реализовываться двухступенчатый механизм распада молекул  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ :  $A \rightarrow B \rightarrow C$ . При малых дозах облучения возможен обратный процесс трансформации молекулы:  $B \rightarrow A$ .

Авторы выражают благодарность сотрудникам Научного центра волоконной оптики РАН А.А.Рыбалтовскому и А.А.Фролову за помощь в проведении экспериментов по лазерному облучению образцов.

Работа поддержана РФФИ (грант № 06-02-16473) и Фондом поддержки ведущих научных школ РФ (грант № НШ-7943.2006.2).

1. Reisfeld R., Saraidarov T., Pietraszkiewicz M., Lis S. *Chem. Phys. Lett.*, **349**, 266 (2001).
2. Streck W., Sokolnicki J., Legendziewicz J., Maruszewski K., Reisfeld R., Pavich T. *Opt. Mater.*, **13**, 41 (1999).
3. Qian G., Wang M. *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 703 (2000).
4. Qian G., Yang Z., Wang M. *J. Luminesc.*, **96**, 211 (2002).
5. Qian G., Wang M., Yang Z. *J. Non-Cryst. Solids*, **286**, 235 (2001).
6. Meng Q.G., Fu L.S., Wang S.B., Zhang H.J., Li H.R., Chuai X.H., Li Y.H., Zhang S.Y. *Thin Solid Films*, **388**, 87 (2001).
7. Parra D.F., Brito H.F., Matos J.D.R., Dias L.S. *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 2716 (2002).
8. Horinouchi S., Wada M., Ishihara K., Eguchi M., Zhang G., Ishikawa T., Watanabe A., Wang L., Ogata N. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4905**, 126 (2002).
9. Kobayashi T., Nakatsuka S., Iwafuji T., Kuriki K., Imai N., Nakomoto T., Claude C.D., Sasaki K., Koike Y., Okamoto Y. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2421 (1997).
10. Matthews L.R., Knobbe E.T. *Chem. Mater.*, **5**, 1697 (1993).
11. Hanazawa H., Ueda D., Adachi G., Machida K., Kanematsu Y. *J. Luminesc.*, **94/95**, 503 (2001).
12. Баграташвили В.Н., Заворотный Ю.С., Попов В.К., Рыбалтовский А.О., Цыпина С.И., Чернов П.В. *Перспективные материалы*, № 1, 35 (2002).
13. Bagratashvili V.N., Bogomolova L.D., Gerasimova V.I., Jachkin V.A., Krasil'nikova N.A., Rybalovskii A.O., Tsyripa S.I. *J. Non-Cryst. Solids*, **345/346**, 256 (2004).
14. Герасимова В.И., Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О., Тараева А.Ю., Цыпина С.И., Баграташвили В.Н. *Оптика и спектроскопия*, **98**, 616 (2005).
15. De Sa G.F., Malta O.L., De Mello Donega C., Simas A.M., Longo R.L., Santa-Cruz P.A., Da Silva E.F. Jr. *Coord. Chem. Rev.*, **196**, 165 (2000).
16. Герасимова В.И., Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О., Тараева А.Ю. *ЖПС*, **73**, 315 (2006).
17. Vilata L.S., Wolcan E., Feliz M.R., Capparelli A.L. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 5661 (1999).
18. Крис Е.Е., Бухтияров В.К., Крюков А.И., Ткаченко З.А., Швец Д.И. В сб.: *Теоретическая и прикладная химия β-дикетонатов металлов* (М.: Наука, 1985, с. 101).
19. Phan Dao, Twarowski A.J. *J. Chem. Phys.*, **85**, 6823 (1986).
20. Berry M.T., May P.S., Hong Xu. *J. Phys. Chem.*, **100**, 9216 (1996).
21. Дианов Е.М., Корниенко Л.С., Никитин Е.П., Рыбалтовский А.О., Сулимов В.Б., Чернов П.В. *Квантовая электроника*, **10**, 473 (1983).