

А. Ф. Яруллин, Л. Е. Кузнецова, А. Ф. Яруллина

ИЗУЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ АКТИВНОСТИ АРОМАТИЧЕСКИХ ОЛИГОАМИНОВ
И ОЛИГОАМИДОВ

Ключевые слова: ароматические олигоариленамиды, ароматические олигоариленамины, оптические свойства, люминесценция, интенсивность.

В статье рассмотрено изучение оптических свойств диметилформамидных растворов ароматических олигоаминов, олигоамидов различной структуры.

Keywords: aromatic oligoarilenamines, aromatic oligoarilenamides, optical properties, luminescence, intensity.

The article is considered the study of optical properties of dimetilformamide solutions of aromatic oligoamines, oligoamides of different structure.

Введение

Одной из наиболее быстро развивающихся областей науки и технологии является фотоника – использование света (фотонов) для обработки информации, так же как в электронике. Фотоника играет важную роль в телекоммуникации, разработке оптических суперкомпьютеров [1].

Для создания подобных систем требуются материалы, обладающие нелинейно-оптическими свойствами. При больших мощностях падающего электромагнитного излучения, испускаемого лазерами, происходит взаимодействие света с веществом таким образом, что свет изменяет свойства материала, который в свою очередь, меняет свойства света [1-5]. В настоящее время нелинейно-оптические материалы находят применение в физике, химии, биологии, медицине, связи и экологии. В полупроводниках, у которых один из размеров сравним с длиной волны де Бройля в веществе, оптические свойства среды зависят от мощности светового потока. Сильные оптические нелинейности в полупроводниках возникают за счет возбуждения света электронов и дырок и используются для создания оптического транзистора.

Предметом изучения нелинейности оптики является взаимодействие электрических полей интенсивного света лазеров с электронами вещества. В качестве хромофора обычно используют молекулы бензола или стильбена, содержащие систему ароматических π -электронов с электродонорными и электроакцепторными заместителями, такими, как аминокгруппы и нитрогруппы. [1-5].

Экспериментальная часть

Олигоамины синтезированы реакцией равновесной поликонденсации в расплаве ароматического диамина и гидрохинона [ГХ], фенолфталеина [ФФ], диметилтерефталат [ДМТФ] и фталевый ангидрид [ФА.]. В качестве диамина использовали 4,4 – диамино -3,3 – диметилдифенил [ДАДМДФ].

При исследовании оптических свойств диметилформамидных растворов олигоаминов и олигоамидов с концентрацией 0,0312% - 1% были зарегистрированы их спектры поглощения на спектрофотометре СФ-2000 с целью определения предполагаемой области люминесценции.

Установлено, что поглощение наблюдается в диапазоне длин волн от 200 до 400 нм. Люминесценция происходит в длинноволновой стороне от полосы поглощения в области от 300-700 нм.

Регистрация люминесценции диметилформамидных растворов олигомеров осуществлялась на спектроскопической лабораторной установке Stellar Net EPP 2000, оборудованной оптическим многоканальным анализатором (ОМА) со световодом. Спектры люминесценции исследуемых растворов олигомеров измеряли в кварцевых кюветах толщиной 5 мм в спектральном диапазоне длин волн от 200 до 1200 нм.

Возбуждение люминесценции осуществлялось излучением четвертой гармоники лазера YAG:Nd³⁺ (накачка $\lambda = 266$ нм, $E_{\text{возб}} = \text{const} = 22,0$ мДж, плотность потока энергии равна 0,17 Дж/см², длительность импульса лазерного излучения 20 нс, экспозиция на спектрометре 600 мс, усреднение по шести лазерным импульсам.

Результаты и их обсуждение

Особый интерес представляют полисопряженные олигомерные соединения с люминесценцией в синей области спектра, благодаря чему открываются возможности использования их в электролюминесцентных устройствах [6].

В данной работе проведено исследование люминесцентных свойств синтезированных азотсодержащих олигоариленов различной структуры в зависимости от концентрации их растворов, а также определены квантовые выходы люминесценции.

Для однопроцентного раствора карбонового олигоамина, полученного на основе [ДАДМДФ]:[ФФ]=1:1, обладающего некоторой степенью кристалличности, наблюдаются узкие спектральные линии с шириной 80 нм и достаточно высокой относительной интенсивностью равной 16000 отн. ед., которая снижается до 9000 отн. ед. при уменьшении концентрации раствора до 0,0312% с сохранением максимума свечения при одной и той же длине волны $\lambda = 390$ нм, что связано с явлением концентрационного тушения люминесценции (рис. 1).

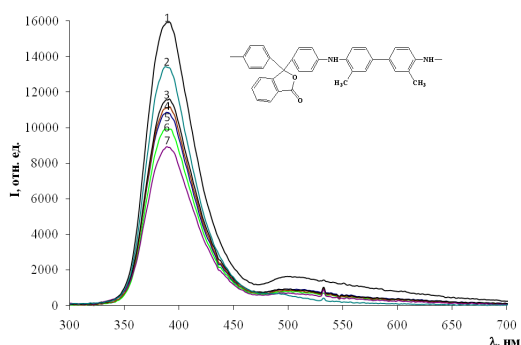


Рис. 1 – Изменение спектра люминесценции раствора олигоамина, полученного на основе [ДАДМДФ]:[ФФ]=1:1 при следующих концентрациях: 1 – 1%, 2 – 0,75%, 3 – 0,0625%, 4 – 0,125%, 5– 0,5%, 6 – 0,25%, 7 – 0,0312%

На основании максимальных значений интенсивности люминесценции ($I_{\max}$) растворов олигоамина рассчитаны величины относительных квантовых выходов ($\phi_{\text{отн.}}$) для всех исследуемых концентраций данного олигоамина представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Интенсивность ($I_{\max}$) и относительный квантовый выход ($\phi_{\text{отн.}}$) люминесценции раствора кардового олигоамина на основе [ДАДМДФ]:[ФФ]=1:1 в зависимости от концентрации

Система	С, %	$I_{\max}$, отн. ед.	$\phi_{\text{отн.}}$, %
[ДАДМДФ]:[ФФ]=1:1	0,0312	9000	56,2
	0,0625	11700	73,1
	0,1250	11400	71,2
	0,2500	10000	62,5
	0,5000	11000	68,7
	0,7500	13400	83,7
	1,0000	16000	100,0

Для линейного олигоамина на основе [ДАДМДФ]:[ГХ]=1:1 с уменьшением концентрации раствора от 1% до 0,0312% интенсивность люминесценции резко возрастает от 400 до 13500 отн. ед. (рис. 2).

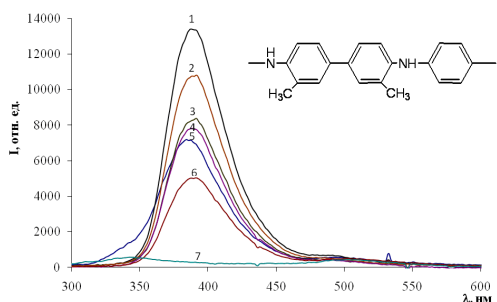


Рис. 2 – Спектры люминесценции раствора олигоамина на основе [ДАДМДФ]:[ГХ]=1:1 с различной концентрацией: 1 – 0,0312%, 2 – 0,0625%, 3 – 0,125%, 4 – 0,25%, 5– 0,5%, 6 – 0,75%, 7 – 1%

Это связано с тем, что олигоамин в растворе может находиться в форме ассоциатов, которые при разбавлении приводят к увеличению приведенной вязкости системы, а для системы на основе ФФ, с тем же диаминным фрагментом, это не характерно ввиду отсутствия агрегации молекул из-за наличия стерических факторов, мешающих этому процессу.

При этом отчетливо прослеживается динамика увеличения интенсивности люминесценции олигоамина на основе [ДАДМДФ]:[ГХ]=1:1 при уменьшении концентрации его растворов.

Значения относительных квантовых выходов для олигоамина на основе [ДАДМДФ]:[ГХ]=1:1 при концентрациях 0,0312% - 1% представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Максимальные интенсивности и относительные квантовые выходы люминесценции раствора олигогетероариленамина на основе [ДАДМДФ]:[ГХ]=1:1 в зависимости от концентрации

Система	С, %	$I_{\max}$, отн. ед.	$\phi_{\text{отн.}}$, %
[ДАДМДФ]:[ГХ]=1:1	0,0312	13500	80,0
	0,0625	10800	100,0
	0,1250	8400	62,2
	0,2500	8000	59,2
	0,5000	7200	53,3
	0,7500	5000	31,2
	1,0000	400	2,5

При исследовании люминесцентной активности олигоамида на основе [ДАДМДФ]:[ДМТФ]=1:1 выявлено, что интенсивность резко снижается от 9700 отн. ед. до 800 отн. ед. при концентрациях растворов 0,25% и 0,0625% соответственно с максимумом свечения при одной и той же длине волны $\lambda=390$ нм, что связано с затруднениями делокализации π -электронов по макромолекуле олигоамида (рис. 3).

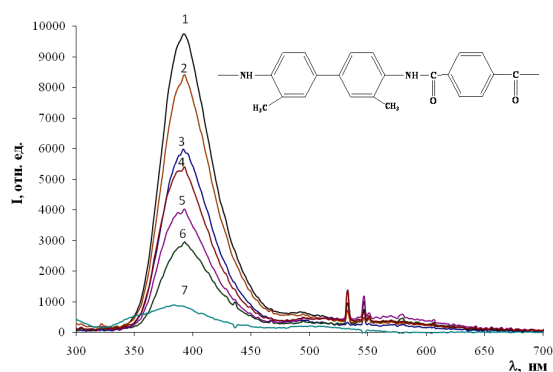


Рис. 3 – Спектры люминесценции раствора олигоамида на основе [ДАДМДФ]:[ДМТФ]=1:1 с различной концентрацией: 1 – 0,25%, 2 – 1%, 3 – 0,5%, 4 – 0,75%, 5– 0,0312%, 6 – 0,125%, 7 – 0,0625%

Аналогичная люминесцентная активность наблюдается для олигоамида на основе [ДАДМДФ]:[ФА]=1:1, обладающего максимальной интенсивностью люминесценции (8250 отн. ед.) при

концентрации раствора (0,25%). При концентрации раствора 0,75% величина интенсивности люминесценции минимальна и составляет 600 отн. ед. (рис. 4).

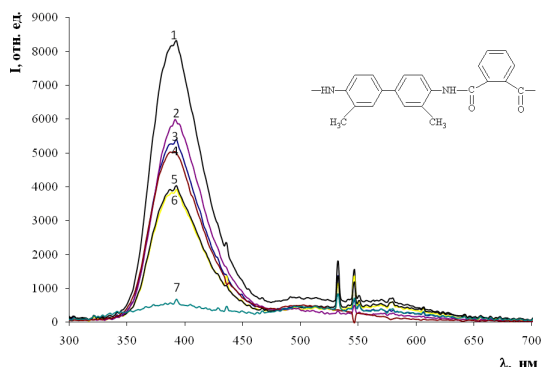


Рис. 4 – Спектры люминесценции раствора олигоамида на основе [ДАДМДФ]:[ФА]=1:1 с различной концентрацией: 1 – 0,25%, 2 – 0,0625%, 3 – 0,5%, 4 – 0,0312%, 5 – 0,125%, 6 – 1%, 7 – 0,75%

Наиболее интересным объектом исследования и перспективным в плане дальнейшего изучения оказался кардовый олигоамин на основе [ДАДМДФ]:[ФФ]=1:1, который показал люминесценцию с достаточно высокой интенсивностью (16000 отн. ед.), является люминофором, имеет темную окраску и поглощает лучи в дальней УФ-области, а люминесцирует в синей части видимой области спектра.

Раствор данного олигоамина можно применить для получения активной среды лазера на красителе. Жидкостной лазер на основе олигогетероариленамина возможно сможет генерировать целый набор частот в широком спектральном диапазоне. Преимущество жидкостных лазеров состоит в одно-

родности и возможности циркуляции жидкости с целью её охлаждения, что позволяет получить большие энергии и мощности излучения в импульсном и непрерывном режимах.

Заключение

Исследованы спектры поглощения и люминесценции синтезированных азотсодержащих олигоариленов. Изучено влияние структуры синтезированных олигомеров на их люминесцентные свойства. Наиболее интересным объектом исследования и перспективным в плане дальнейшего изучения оказался кардовый олигоамин на основе [ДАДМДФ]:[ФФ]=1:1, который при концентрациях 0,0312%-1% показал люминесценцию с достаточно высокой интенсивностью (16000 отн. ед.).

Литература

1. Фурер, В.Л. Полимеры с нелинейно-оптическими свойствами / В.Л. Фурер // Соровский Образовательный Журнал. – 2004 - №1. - С. 38.
2. Шен, И.Р. Принципы нелинейной оптики/ И. Р. Шен; пер. с англ. - М.: кн. изд-во, 1989. – 558 с.
3. Делоне, Н.Б. Нелинейная оптика / Н.Б. Делоне // Соровский Образовательный Журнал. – 1997 - №3. - С. 94-99.
4. Попов, А.К. Резонансная нелинейная оптика газообразных сред / А.К. Попов // Соровский Образовательный Журнал. – 1999 - №9. - С. 94-100.
5. Слабко, В.В. Нелинейно-оптические преобразования частот/ В. В. Слабко // Соровский Образовательный Журнал – 2000 - №5.- С. 105-111.
6. Яруллин, А.Ф. Люминесцентные свойства ароматических олигоариленамидов / А.Ф. Яруллин, Л.Е. Кузнецова, В.Н. Серова, А.К. Наумов // Вестник Казанского технологического университета. – Казань. –2011.-№8 – С. 361 – 362.