

Введение Жидкие кристаллы обладают чрезвычайно подвижной структурой, ориентирующейся под воздействием сравнительно слабых внешних факторов, приводящих к изменению макроскопических физических свойств образца. Поэтому материалы, на их основе нашли практическое применение в самых современных областях науки и техники [1]. Большой интерес вызывает создание на основе лиотропных жидких кристаллов наноразмерных материалов с улучшенными физическими свойствами путем допирования в них силикатных матриц и ионов лантаноидов и др. металлов[2-3]. Добавление силикатных матриц к жидкокристаллическим системам позволяет стабилизировать nanoорганизованную структуру [4]. Одно из важнейших направлений современного материаловедения связано с получением наноструктур с заданными характеристиками. Для этого широко применяется подход, связанный с получением композитных наноматериалов, то есть частиц, заключенных в химически инертную матрицу. Во многих случаях в качестве таких матриц используют различные пористые материалы. В эти поры можно вводить различные соединения, а затем, после химической модификации получать частицы искомого материала, размер и форма которых повторяют форму полостей матрицы, а ее стенки предотвращают их агрегацию и защищают от воздействий внешней среды[5]. Поэтому целью данной работы было получение нанокомпозитов комплексов лантаноидов с силикатными матрицами. Экспериментальная часть Силикатные матрицы были получены по золь-гель технологии из реакционных смесей, состоящих из винилтриметоксисилана(VMOS) / фенилтриэтоксисилана (PhTEOS), этанола и воды [6]. В первую очередь измерялась масса прекурсора, затем к нему добавлялись этанол и вода. Полученные образцы были поставлены на магнитную мешалку со скоростью 450 об/мин при температуре 50oC от 2 до 4 суток. Периодически проверялось значение pH (2-3) систем[7], при этом водная фаза превращалась в гель. Через несколько часов происходила конденсация в твердую непрерывную сетку. Приготовленные системы отличаются составом исходных компонентов - мольными и массовыми соотношениями. Синтез лиомезофазы проводился по методике описанной в работе [8], на основе неионных ПАВ (C12EO4, C12EO9, C12EO10). Идентификация жидкокристаллических свойств проводилась по данным поляризационно-оптической микроскопии (ПОМ) (Olympus BX 51) - по наблюдаемым текстурам устанавливали тип мезофазы и температуры фазовых переходов. Силикат встраивался в жидкокристаллическую матрицу между мицеллярными агрегатами. Введением небольших количеств соляной кислоты добивались необходимого pH (2÷3) системы, при этом водная фаза превращалась в гель. Через несколько часов происходила конденсация в твердую непрерывную сетку.[9] С помощью spin coating (SPIN COATER LAUTELL WS - 400 - 6NPP - LITE) были получены пленки нанокомпозитов состава Si/C12EO_n/H₂O. Этот метод

включал в себя введение систем на стекла и вращение их на приборе со скоростью 1000 об/мин. Люминесцентные характеристики многокомпонентных пленок за счет ориентации мезофаз становятся лучше, что позволяет перейти от надмолекулярной организации образца к упорядочению во всем объеме. Результаты и обсуждение Контроль завершённости процесса синтеза ЖК систем проводили, фиксируя постоянство температуры перехода мезофаза - изотропная жидкость во всем объеме образца. В результате исследования текстуры ЖК системы, выяснилось, что одна система имеет ламеллярную мезофазу (C12EO4 / H₂O), а две другие - гексагональную (C12EO10 / H₂O, C12EO9 / H₂O). Были получены системы с силикатными матрицами на основе 2 различных прекурсоров - винилтриметоксисилана и фенилтриэтоксисилана по золь-гель технологии. При синтезе силикатной матрицы молярные соотношения, время старения и сушки являлись важными параметрами, поэтому они были экспериментально оптимизированы (табл. 1). После введения силиката в ЖК, синтезированные системы были исследованы на поляризованном свете. Как и в исходных жидкокристаллических системах, наблюдались соответствующие текстуры, что позволило охарактеризовать надмолекулярную организацию молекул в мезофазе. Таблица 1 - Контролируемые параметры в процессе золь-гель синтеза

Параметр	Диапазон*	Оптимальное условие
рН	1 - 7	2 - 3

Если значение рН слишком высокое (> рН 3.5), при добавлении воды начальный раствор мутный, а время гелеобразования - быстрое

Температура золя	18-100 °С	50 °С
Образцы загущаются быстрее (несколько дней)	Время старения	1 - 20 дней

2 дня время и температура сушки являются наиболее важными параметрами

Температура сушки	18-100 °С	18 °С
Все образцы, которые сушили при повышенных температурах, потрескавшиеся	Время сушки	1 час-6 мес. > 45 дней

для 4 мл золя Необходимо длительное время сушки. * литературные данные. Пленки нанокомпозитов были получены методом spin coating. Данный метод позволяет контролировать толщину пленки, кроме этого происходит равномерное распределение образца на подложке. Отожженные пористые пленки помещались в раствор комплекса трис [1,3-дифенил-1,3-пропандионо]-[2,2'-бипиридин] европия Eu(DBM)3bpy в толуоле для установления адсорбционного равновесия на сутки. Потом образцы отмывались в толуоле для удаления ПАВ и воды с поверхности и высушивались для удаления растворителя [10]. После проведения процесса, исследуемые системы были изучены методом люминесцентной спектроскопии (рис. 1). Отсутствие расщепления сигнала основных энергетических переходов 5D₀ → 7F₁, 5D₀ → 7F₂ и 5D₀ → 7F₃ указывает на низкую симметрию лигандного окружения иона Eu³⁺, что в принципе ожидаемо в лиотропных системах, содержащих большое количество растворителя. Малое соотношение площадей пиков переходов 5D₀ → 7F₂ и 5D₀ → 7F₁ равно 5,9 свидетельствует о слабом переносе энергии с лиганда на ион. В пленках, полученных на стеклах, происходит равномерное и упорядоченное

расположение комплекса $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{bpy}$ и силиката SiO_2 , что способствует увеличению люминесценции и времени жизни (рис. 2). Установлено, что ориентированные системы по сравнению с неупорядоченными системами обладают более интенсивной фотолюминесценцией. $5D_0 \rightarrow 7F_4$ $5D_0 \rightarrow 7F_3$ $5D_0 \rightarrow 7F_2$ $5D_0 \rightarrow 7F_1$ Рис. 1 - Спектр люминесценции и кинетика люминесцентного свечения системы $\text{SiO}_2/\text{C12EO}_4/\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{bpy}$ Следует особо подчеркнуть роль ориентации мезофаз, как необходимого этапа организации жидкокристаллического темплата. Ориентация мезофаз позволяет перейти от надмолекулярной организации в доменах образца к упорядочению во всем объеме, что особо важно для практического создания новых функциональных материалов при использовании их в молекулярной электронике и лазерной оптике. а б Рис. 2 - а) Соотношение интенсивности пиков $5D_0 \rightarrow 7F_2/5D_0 \rightarrow 7F_1$; б) время жизни люминесцентного свечения комплексов

Заключение

Получены многокомпонентные системы $\text{Si}/\text{C12EO}_n/\text{H}_2\text{O}$ и пленки, содержащие комплекс $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{bpy}$. В пленках происходит равномерное и упорядоченное расположение $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{bpy}$ и силиката SiO_2 , что способствует увеличению интенсивности и времени жизни люминесценции.