

Фотостабильность и ресурс работы комплексов включения лазерных красителей с β -циклодекстрином и наночастицами серебра

С. С. Ануфрик, В. В. Тарковский, Н. Н. Курьян

Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь
e-mail: anufrik@grsu.by, tarkovsky@grsu.by, kurian90@mail.ru

В статье представлены результаты комплексного исследования влияния металлических наночастиц серебра и комплексов включения с β -циклодекстрином на генерационные характеристики лазеров на красителях в наносекундном диапазоне. Эксперименты проводились на шести типах красителей (родамины 6G и C, феналемин 160, оксазины 17 и 9, DCM) в различных растворителях. Показано, что Добавка наночастиц серебра в раствор родамина 6G увеличивает КПД генерации до 68 %. Для феналемина 160 в водно-этанольном растворе наблюдается увеличение КПД генерации на 43 % по сравнению с этанольным раствором.

Ключевые слова: лазеры на красителях; наночастицы серебра; β -циклодекстрин; КПД преобразования; спектры поглощения и флуоресценции.

Photostability and Service Life of Laser Dye Inclusion Complexes with β -Cyclodextrin and Silver Nanoparticles

S. S. Anufrik, V. V. Tarkovsky, N. N. Kuryan

Yanka Kupala State University of Grodno, Grodno, Belarus
e-mail: kurian90@mail.ru

This article presents the results of a comprehensive study of the influence of metallic silver nanoparticles and inclusion complexes with β -cyclodextrin on the lasing characteristics of dye lasers in the nanosecond range. Experiments were conducted on six types of dyes (rhodamines 6G and C, phenalemine 160, oxazines 17 and 9, and DCM) in various solvents. Adding silver nanoparticles to a rhodamine 6G solution was shown to increase the lasing efficiency to 68 %. For phenalemine 160, a 43 % increase in lasing efficiency was observed in an aqueous-ethanol solution compared to an ethanol solution.

Keywords: dye lasers, silver nanoparticles; β -cyclodextrin; conversion efficiency; absorption and fluorescence spectra.

Введение

Включение металлических наночастиц в активные оптические среды может привести к существенным изменениям эффективных свойств активной среды в силу того, что поляризация нано частиц в поле электромагнитной волны изменяет характеристики этого поля в среде [1, 2]. При добавлении в раствор красителя наночастиц серебра наблюдается небольшое уменьшение поглощательной способности раствора красителя. При добавлении в окрашенный раствор 10^{-3} моль/л наночастиц серебра величина оптической плотности в полосе поглощения родамина 6G уменьшается в 1,2 раза. При этом положение максимума полосы поглощения и ее полуширина не меняются [1, 2]. При добавлении в раствор красителя наночастиц серебра интенсивность свечения растет вплоть до $C_{Ag} = 10^{-4}$ моль/л, а затем уменьшается. Полуширина спектра растет с ростом концентрации наночастиц

серебра. Порог генерации уменьшается примерно в 10 раз. Свойства генерационного излучения изменяются аналогично поглощению и флуоресценции [1, 2].

1. Экспериментальная установка

Исследования эффективности генерации растворов красителей в наносекундном диапазоне длительностей, проводилось на экспериментальной установке включающей лазер на красителях с возбуждением АИГ:Nd³⁺ лазером. Оптическая схема установки представлена на рис. 1.

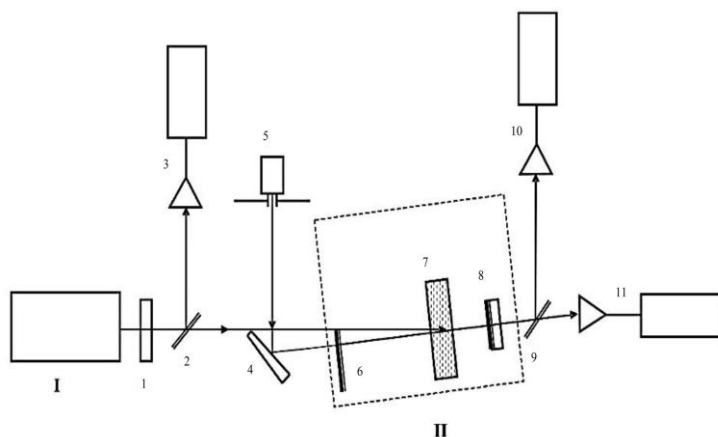


Рис 1. Схема лазера на красителях наносекундной длительности:

I – АИГ:Nd³⁺ лазер накачки с ЭО модуляцией добротности; II – лазер на красителях.
1 – светофильтр СЗС-23; 2, 9 – поворотные стеклянные пластинки; 3, 10, 11 – измерители ИМО-2Н; 4 – поворотная клиновидная подложка; 5 – юстировочный полупроводниковый лазер с диафрагмой; 6 – «глухое» зеркало резонатора лазера на красителях 2-й ступени; 7 – кювета с раствором красителя; 8 – выходное зеркало лазера на красителях

В качестве источника наносекундной когерентной накачки использовалась вторая гармоника твердотельного импульсного АИГ:Nd³⁺ лазера белорусской фирмы LOTIS-ТП (модель LS-2147). Энергия генерации на $\lambda = 532$ нм составляла 140 мДж – 200 мДж при длительности импульса 10 нс – 14 нс.

В качестве активных сред лазера на красителях, с целью перекрытия широкого спектрального диапазона генерации, были выбраны эффективные красители. Концентрация исследуемых растворов красителей выбиралась так, чтобы обеспечить на длине волны накачки коэффициент поглощения $K = 15 - 25$ см⁻¹. Такой коэффициент поглощения являлся оптимальным и соответствовал концентрации красителя в растворе $5 \cdot 10^{16}$ см⁻³ (10^{-4} моль/л).

2. Результаты и обсуждение

Исследовалась энергия генерации и КПД преобразования шести красителей в этанольном растворе, водно-этанольном, водно-этанольном растворе с добавкой наночастиц серебра и водно-этанольном растворе с β -циклодекстрином [3, 4]. Установлено, что в чисто этанольном растворе наибольшая эффективность преобразования 71,4 % получена на родамине 6G. На втором месте по КПД генера-

ции находится родамин С (69,3 %), на третьем месте феналемин 160 (50 %). Наименьший КПД генерации 14,3 % соответствует оксазину 17.

В водно-этанольном растворе КПД генерации оксазина 17 возрос на 15 %, а красителя DCM на 8 %, соответственно. Увеличение эффективности генерации феналемина 160 и оксазина 17 и DCM в водно-этанольном растворе может быть связано с наличием в структуре этих молекул карбонильной группы.

Добавка наночастиц в водно-этанольный раствор родамина 6G привела к дальнейшему увеличению эффективности генерации. Максимальный КПД генерации возрос до 68 %. Для остальных соединений КПД генерации существенно не изменился [1, 2].

Для комплекса включения родамина 6G с β -циклодекстрином в водно-этанольном растворе эффективность генерации возросла до рекордного значения 75 %, что превышает максимальный КПД генерации в чистом этанольном растворе. По сравнению с водно-этанольным раствором эффективность генерации комплекса включения родамина 6G с β -CD также возросла (на 16 %). Для комплекса включения с оксазином 9 наблюдается рост КПД генерации на 20 % по сравнению с водно-этанольным раствором. Увеличение энергии генерации комплексов включения указанных красителей объясняется встраиванием их ауксохромных заместителей в гидрофобную полость β -CD и экранировкой внешней гидрофильной оболочкой циклодекстрина. КПД генерации комплексов включения родамина С, DCM и оксазина 17 существенно не изменился по сравнению с водно-этанольным раствором этих красителей [3, 4].

На рис. 2 представлены спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) феналемина 160 и его комплекса включения с β -CD в водно-этанольном растворе.

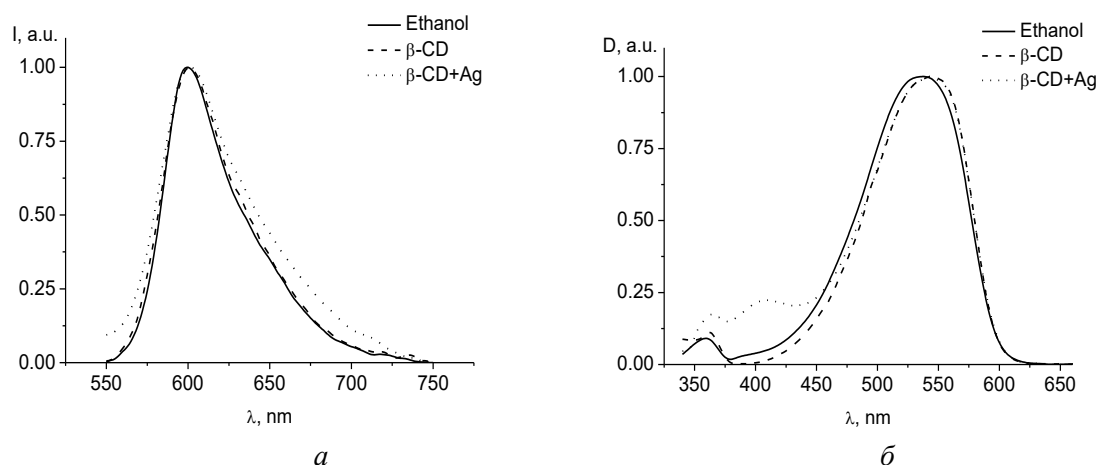


Рис. 2. Спектры поглощения и флуоресценции феналемина 160 в этаноле, комплексе включения с β -циклодекстрином и в комплексе, модифицированном наночастицами серебра:
а – спектры поглощения; б – спектры флуоресценции

Спектр поглощения феналемина 160 (рис. 2, а) при образовании комплекса включения испытывает небольшой батохромный сдвиг (~ 2 нм – 5 нм). При добавке в комплекс включения наночастиц серебра в спектре поглощения наблюдается появление дополнительного максимума, соответствующего длине волны максимума поглощения наночастиц. Спектр флуоресценции при этом практиче-

ски не изменяется (рис. 2, б). Добавка наночастиц серебра в комплекс включения привела лишь к незначительному уширению спектра флуоресценции. Все это, а также снижение интенсивности флуоресценции на коротковолновом краю спектра возбуждения свидетельствует о слабом межмолекулярном взаимодействии феналемина 160 с β -CD [3, 4].

Стерические препятствия (объем и форма молекулы феналемина 160) не способствуют встраиванию его в макроцикл β -CD. Однако, значительно меньший объем аминогруппы ($34,63 \text{ \AA}^3$) обеспечивает полное её встраивание в полость молекулы β -CD [3, 4]. Наличие аминогруппы в структуре, приводит к сильной локализации заряда на кумариновом ядре молекулы феналемина 160, который при встраивании экранируется β -CD, что не отражается на спектрах поглощения и флуоресценции. Стабилизация комплекса обеспечивается образованием водородных связей аминогруппы внутри макроцикла и карбонильной группы – с внешней гидрофильной оболочкой β -CD.

Далее было проведено сравнение эффективности генерации необлученных комплексов включения исследуемых красителей с β -циклодекстрином в водно-этанольных растворах с предварительно облученными в течение 1 часа УФ-излучением ртутной лампы ДРШ-8. Результаты эксперимента представлены в таблице.

Генерационные характеристики облученных и необлученных комплексов включения красителей с β -циклодекстрином

Название соединения	Этанол + вода + β -циклодекстрин (необлученный)		Этанол + вода + β -циклодекстрин (облученный)	
	Е _г , мДж	η _г , %	Е _г , мДж	η _г , %
Родамин 6G	104	75,3	83	59,3
Феналемин 160	85	60,7	100	71,4
Родамин С	90	62,1	96	68,6
DCM	49	35	53	37,9
Оксазин 17	10	7,1	23	16,4
Оксазин 9	24	17,1	17	12,1

Из данных таблицы видно, что комплексы включения исследуемых красителей с β -циклодекстрином обладают существенно большей фотостойкостью в водно-этанольном растворе.

Существенно, что для большинства исследуемых комплексов включения красителей после облучения наблюдается возрастание энергии генерации и КПД. Так для комплекса включения с феналемин 160 КПД генерации увеличился на 10,7 % и составил 71,4 %. Для комплекса включения с родамином С КПД равен 68,6 %, для оксазина 17 эффективность генерации возросла на 9,3 %. Причиной данного эффекта может являться активация УФ-излучением β -циклодекстрина и соответственно перенос энергии электронного возбуждения к молекулам красителя. Физический механизм данного явления требует, однако, дополнительно изучения. Характерно, что для комплексов включения родамина 6G и оксазина 9 с β -CD аналогичной зависимости не наблюдается. Для облученного раствора ро-

дамина 6G с β -CD КПД генерации снизился на 16 %, а комплекса включения с оксазином 9 на 5 %. Снижение генерационной эффективности в данном случае связано с фотораспадом молекул красителя из-за частичного встраивания их в полость β -CD поскольку объем молекул красителя превышает размер полости β -CD в 1,5-2 раза.

Далее исследовалась фотостабильность комплексов включения красителей при когерентном возбуждении водно-этанольного раствора объемом 5 мл импульсами второй гармоники АИГ: Nd^{3+} с частотой следования 10 Гц.

Показано, что КПД генерации водно-этанольного раствора феналемина 160 после облучения $5 \cdot 10^3$ импульсов снижается в 2 раза, что соответствует примерно 10^3 Дж вложенной энергии. В то же время генерационная эффективность комплекса включения феналемина 160 с β -CD снижается только на 10 % за данное количество импульсов и КПД сохраняется на уровне 50 %.

Заключение

Таким образом, увеличение фотостабильности комплексов включения красителей различных типов (феналемины, родамины, оксазины) свидетельствует о том, что молекулы β -CD создают защитную оболочку для молекул красителя и тем самым эффективно экранируют их от фотораспада. Кроме того, образование комплексов включения красителей с β -CD в водно-этанольном растворе обеспечивает создание мицеллярных комплексов в которых молекулы красителя находятся внутри гидрофобной полости, а внешняя сольватная гидрофильная оболочка β -CD образована водородными связями с молекулами воды. Поэтому увеличение КПД генерации комплексов включения красителей с β -CD в водно-этанольном растворе свидетельствует об эффективной экранировке молекул красителя от водной среды и их взаимодействии только с молекулами растворителя-этанола внутри полости циклодекстрина.

В водно-этанольном растворе эффективность генерации феналемина 160 и оксазина 17 значительно возрастает. Для комплекса включения родамина 6G с β -циклодекстрином в водно-этанольном растворе получено рекордное значение КПД генерации равное 75 %. Добавка наночастиц в раствор данных красителей приводит к дальнейшему росту КПД.

Библиографические ссылки

1. Зейниденов, А. К. Влияние наночастиц серебра на электронные переходы в молекулах красителей и генерационные характеристики жидкостных лазеров на их основе / А. К. Зейниденов, Н. Х. Ибраев, М. Г. Кучеренко. // Вестник ОГУ. 2014. № 9. С. 96–102.
2. Русинов, А. П., Кучеренко М. Г. Влияние наночастиц серебра на оптические спектры поглощения молекул органических красителей в полимерных растворах и пленках // Вестник ОГУ. 2015. № 13. С. 195–202.
3. Никитин, Н. А. Циклодекстрины и их комплексы включения (обзор литературы) // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2015. № 6. С. 3–11.
4. Капустин, М. А. Получение и свойства комплексов включения циклодекстрина с диметил-вым / М. А. Капустин, Н. В. Гавриленко, В. П. Курченко // Труды БГУ. 2011. Т. 6, № 2. С. 126–133.