САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Поволоцкий Алексей Валерьевич

Процессы, обусловленные лазерно-индуцированным возбуждением электронов и их миграцией в системах с дискретным и зонным энергетическим спектром

01.04.21 – лазерная физика

Диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант
доктор химических наук, профессор
Тверьянович Юрий Станиславович

Санкт-Петербург
2017

Оглавление

Введение 5
Глава 1 Обзор современного состояния исследований по теме диссертации 14
1.1 Лазерно-индуцированный перенос электронов в системах с дискретным энергетическим спектром 16
1.2 Лазерно-индуцированная ионизация систем с зонным энергетическим спектром 27
1.3 Лазерно-индуцированный перенос электрона между системами с дискретным и зонным энергетическим спектром 41
1.4 Прямые методы изучения кинетики и динамики фотоиндуцированных процессов 49
1.5 Термодиффузионная модель описания миграции элементов под воздействием фемтосекундных лазерных импульсов 55
Глава 2 Основные экспериментальные методы и методики 61
2.1 Наносекундная импульсная лазерная спектроскопия 62
2.2 Фемтосекундная импульсная лазерная спектроскопия 64
2.3 Фемтосекундный лазерный комплекс для возбуждения электронов в системах с зонным спектром 67
2.4 Спектрофотометрия 68
2.5 Спектрофлуориметрия 69
2.6 Инфракрасная спектроскопия поглощения 69
2.7 Электронная микроскопия 70
2.8 Комбинационное рассеяние света 70
2.9 Оптическая микроскопия 71
Глава 3 Лазерно-индуцированный перенос электронов в донорно-акцепторных системах порфирин-фуллерен 72

3.1 Синглетные возбужденные состояния осесимметричных донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен 73

3.2 Триплетные состояния осесимметричных донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен 81

3.3 Перенос энергии триплетных состояний осесимметричных донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен триплетному кислороду 88

3.4 Лазерно-индуцированный перенос электронов в осесимметричных донорно-акцепторных системах порфирин-фуллерен 91

3.5 Практическое применение состояния с разделенными зарядами в донорно-акцепторных системах 97

Выводы к главе 99

Глава 4 Лазерно-индуцированный перенос электронов в супрамолекулярных системах с биметаллическим ядром 101

4.1 Возбужденные состояния супрамолекулярных систем с биметаллическим ядром 102

4.2 Лазерно-индуцированное разрушение супрамолекулярных систем с биметаллическим ядром 110

4.3 Роль лазерно-индуцированного переноса электронов в процессе разрушения супрамолекулярных систем с биметаллическим ядром 119

4.4 Практическое применение процесса лазерно-индуцированного разрушения супрамолекулярных систем с биметаллическим ядром 127

Выводы к главе 130

Глава 5 Лазерно-индуцированное возбуждение электронов и их миграция в системах с зонным спектром 132

5.1 Физико-химические свойства исследуемых систем с зонным спектром 133

5.2 Лазерно-индуцированная фотоионизация литиевых ниобофосфатных стекол 153

5.3 Применение термодиффузионной модели к лазерно-индуцированной диффузии ионов в стеклах 159

5.4 Взаимодействие возбужденной электронной подсистемы с решеткой 164

5.5 Лазерно-индуцированная диффузия ионов в системах с зонных спектром, как результат пространственного разделения зарядов и температурного градиента 168

5.6 Взаимодействие между системами с дискретным и зонным энергетическими спектрами 174

5.7 Практическое применение лазерно-индуцированной миграции электронов и ионов в системах с зонным спектром 178

Выводы к главе 180

Заключение 183

Список сокращений и условных обозначений 188

Список литературы 189

Введение

Актуальность темы исследования. Один из самых распространенных электромагнитных процессов в физических системах, происходящих при лазерном возбуждении, – это перенос электрона (из одного локализованного состояния в другое в системах с дискретным спектром или миграция в системах с зонным спектром). Перенос электрона может сопровождаться различными излучательными и безызлучательными физическими и химическими процессами. Фундаментальные знания о влиянии лазерно-индуцированного переноса электронов на эти процессы дают возможность попытаться управлять данными процессами, используя лазерное излучение как инструмент управления.

Одной из актуальных задач лазерной физики в настоящий момент является исследование методами лазерной спектроскопии фундаментальных свойств вещества и процессов, происходящих при оптическом возбуждении электронов в системах с дискретным и с зонным энергетическим спектром. Особый интерес представляют собой методы исследования с временным разрешением, такие как наносекундная и фемтосекундная импульсная лазерная спектроскопия. Несмотря на бурное развитие различных современных экспериментальных методов, в настоящее время лазерным методам практически нет альтернативы при исследовании динамики процессов, время протекания которых менее 1 нс, поэтому предложенные в работе лазерные методы исследования, безусловно, являются актуальными.

Фотоиндуцированные процессы в различных физических системах зачастую непосредственно сопровождаются процессом переноса электрона. Поглощение фотона переводит нейтральную молекулу в возбужденное состояние со значительным изменением ее донорно-акцепторных свойств. Воздействие нано- или фемтосекундных лазерных импульсов позволяет создавать высокую концентрацию молекул в возбужденном состоянии, при этом, в зависимости от типа молекул, они могут становиться как донорами, так и акцепторами

электронов. Для исследования кинетики процессов, протекающих после оптического возбуждения, необходимо использовать малую длительность импульсов накачки по сравнению с исследуемыми процессами. Поэтому для изучения кинетики процессов в фемто- и пикосекундном диапазоне используются фемтосекундные лазерные источники, а в нано-, микро- и миллисекундном диапазоне – наносекундные лазерные источники.

В системах с донорно-акцепторными свойствами может наблюдаться процесс конверсии возбужденного состояния с образованием пары ион-радикалов. Обратный перенос электрона (в случае если донор и акцептор образуют комплекс) или диффузное разделение может приводить к дезактивации ион-радикальной пары. Рассматривая первый случай, следует сказать, что система поэтапно находится в трех электронных состояниях – основном, возбужденном и состоянии с разделенными зарядами. Именно процессы разделения и рекомбинации зарядов представляют практический интерес. Исследование кинетики разностных спектров поглощения позволяет оценить скорость каждого конкретного процесса. Однако существуют системы (донорно-акцепторные), у которых наблюдаются только два электронных состояния – основное и с разделенными зарядами. Чем меньше время жизни состояния с разделенными зарядами, тем более чувствительной к начальным условиям будет исследуемая система. Таким образом, вопрос о влиянии состава и структуры донорно-акцепторной системы на процесс разделения зарядов является весьма актуальным. Пространственное разделение зарядов может быть реализовано как в системах с дискретным энергетическим спектром (разделение зарядов через возбужденные электронные состояния и прямое разделение зарядов при поглощении фотонов), так и в системах с зонным спектром за счет миграции электронов проводимости, образованных в результате фотоионизации. Особый научный и практический интерес представляют собой физические системы, в которых происходит лазерно-индуцированный перенос заряда или энергии между подсистемами с дискретным и зонным энергетическим спектром. Поэтому в данной работе были выбраны три группы объектов исследования, в которых возможна реализация указанных

процессов разделения зарядов: системы с дискретным спектром - ковалентно связанные донорно-акцепторные диады (разделение зарядов через возбужденные электронные состояния) и супрамолекулярные комплексы (прямое разделение зарядов при поглощении фотона); системы с зонным спектром - неупорядоченные полимерные щелочные ниобофосфатные стекла (миграция свободных электронов в результате фотоионизации); комбинированные системы с зонным и дискретным спектрами: гибридные молекулярно-плазмонные наноструктуры и активированные редкоземельными ионами стеклообразные и кристаллические материалы.

Степень разработанности темы. Состояния с разделенными зарядами в физических системах и возможные механизмы их релаксации начали активно исследоваться в последние десятилетия благодаря развитию импульсной лазерной спектроскопии наносекундного и фемтосекундного диапазона длительности импульсов. Основные достижения при описании процессов разделения электронов получены на молекулах и комплексах с небольшим количеством атомов (от двух-трех до нескольких десятков). Работы, посвященные исследованию молекул и комплексов с большим количеством атомов, вплоть до полимерных, к настоящему времени не имеют достаточной степени разработанности и обобщения, а многие процессы, происходящие после разделения зарядов, остаются недостаточно изученными. Не в полной мере определены взаимосвязи между физико-химическими свойствами системы, временем жизни лазерно-индуцированного состояния с разделенными зарядами и процессами релаксации этого состояния. Фундаментальные знания в этой области необходимы для развития методик управления процессами в физических системах путем селективного возбуждения состояний с разделенными зарядами. Описанные научные проблемы определили основную цель диссертационной работы.

Целью настоящей диссертационной работы является разработка фундаментальных основ лазерно-индуцированного переноса электронов и практических подходов к процессам, обусловленным образованием состояний с разделенными зарядами в системах с дискретным и зонным энергетическими спектрами. Исходя из этого, были поставлены следующие задачи исследования: создание состояний с разделенными зарядами в физических системах с дискретным и зонным спектрами и изучение различных физико-химических путей релаксации этого состояния спектроскопическими методами, а также определение основных закономерностей процесса разделения заряда от состава и структуры физических систем и разработка моделей механизмов релаксации состояний с разделенными зарядами.

Научная новизна. На основе данных спектроскопических методов исследования выявлены закономерности, связывающие состав и строение молекул и молекулярных комплексов со временем жизни состояния с разделенными зарядами; время жизни состояния с разделенными зарядами и фотостабильность системы. Работа содержит новые методические и экспериментальные результаты, основные из которых приведены ниже.

1. Впервые экспериментально обнаружено и идентифицировано долгоживущее (время жизни в микросекундном диапазоне) состояние с разделенными зарядами в осесимметричной донорно-акцепторной системе порфирин-фуллерен. Время жизни состояния с разделенными зарядами зависит от заместителей тетрафенилпорфирина и не обнаруживается в молекулах, замещенных бромогруппами.
2. Показано уменьшение времени жизни состояния с разделенными зарядами между донорно-акцепторной системой порфирин-фуллерен при ковалентном связывании в осесимметричные диады через молекулярный мостик.
3. Предложена и апробирована экспериментальная методика измерения молярного коэффициента поглощения в супрамолекулярных комплексах,

связанного с электронными переходами, возникающими в супрамолекулах в результате синергетического эффекта сборки из отдельных фрагментов.

4. Впервые экспериментально обнаружено влияние состояния с разделенными зарядами на фотостабильность супрамолекулярных систем (алкинил-фосфиновые металлоорганические комплексы с биметаллическим ядром).
5. Предложен механизм разрушения супрамолекулярных систем, основанных на электростатическом равновесии, за счет лазерно-индуцированного процесса разделения зарядов.
6. Исследована кинетика взаимодействия возбужденной электронной подсистемы с решеткой в системе с зонным энергетическим спектром. Экспериментально определены временные диапазоны электрон-электронного рассеяния, электрон-фононного взаимодействия.
7. Предложен механизм лазерно-индуцированной диффузии элементов (литий и ниобий) в ниобофосфатных стеклах, в основе которого лежит диффузия в условиях градиента электрического потенциала и градиента температуры, возникающего при разделении зарядов в стекле.
8. Определены закономерности взаимодействия лазерно-индуцированных возбужденных электронных состояний систем с дискретным и зонным энергетическими спектрами.

Практическая значимость работы.

- Установленные закономерности образования состояния с разделенными зарядами в осесимметричных донорно-акцепторных системах порфирин-фуллерен могут быть использованы для целенаправленного построения донорно-акцепторных физических систем с прогнозируемым временем жизни состояния с разделенными зарядами. Последнее является определяющим функциональным свойством при создании солнечных элементов на базе этих систем.
- Методика определения молярного коэффициента поглощения в супрамолекулярных системах, связанного с электронными переходами,

возникающими в супрамолекулах в результате синергетического эффекта сборки из отдельных молекулярных фрагментов, может быть использована для определения молярного коэффициента поглощения подобных систем.

- Установленные корреляции между физико-химическими свойствами, временем жизни состояния с разделенными зарядами и фотостабильностью могут быть использованы при разработке фотостабильных и оптически нестабильных систем в зависимости от поставленной задачи. Фотостабильные системы перспективны с точки зрения использования их в качестве люминофоров, в том числе люминесцентных биологических меток. Системы, разлагающиеся при облучении, могут быть использованы в области нанотехнологий для лазерно-индуцированного формирования гибридных наноструктур.
- Установленные временные диапазоны электрон-электронного рассеяния и электрон-фононного взаимодействия в системах с зонным энергетическим спектром при лазерном импульсном возбуждении электронной подсистемы могут быть использованы для описания физико-химических процессов в проводниках, полупроводниках и диэлектриках, обусловленных взаимодействием фемтосекундных лазерных импульсов с веществом.
- Разработанный новый общий механизм лазерно-индуцированной диффузии элементов в стеклах с неупорядоченной полимерной матрицей, может быть использован для создания высококонтрастных фазовых элементов в объеме оптических материалов и в планарных волноводах. В частности, возможно создание волноводов, дифракционных решеток, калибровочных элементов оптических томографов и т.д.

Методология и методы исследования.

Работа основана на спектральных методах исследования электронно-возбужденных состояний в физических системах с дискретным и зонным спектрами, в том числе спектральные методы с временным разрешением. Основными экспериментальными методами в работе являются прямые методы

импульсной (наносекундной и фемтосекундной) лазерной спектроскопии исследования кинетики и динамики процессов, обусловленных лазерно-индуцированным возбуждением электронов и их миграцией. Обработка экспериментальных результатов проводилась при помощи программного пакета Origin, моделирование осуществлялось при помощи программного обеспечения Matlab.

Положения, выносимые на защиту:

1. Возбуждение электронных состояний осесимметричных донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен лазерным излучением с длиной волны 532 нм приводит к образованию состояния с разделенными зарядами.
2. Время жизни состояния с разделенными зарядами в осесимметричных донорно-акцепторных системах порфирин-фуллерен зависит от заместителя в порфирине и может достигать нескольких микросекунд. Присутствие брома в составе донорно-акцепторной системы приводит к подавлению состояния с разделенными зарядами.
3. Лазерно-индуцированное возбуждение супрамолекулярных систем с биметаллическим ядром и электростатическим взаимодействием между компонентами, приводящее к долгоживущим (несколько микросекунд) состояниям с разделенными зарядами, ведет к разрушению этих систем.
4. Локальная фотоионизация матрицы щелочных ниобофосфатных стекол фемтосекундными лазерными импульсами приводит к локальной миграции электронов проводимости, пространственному разделению зарядов и, как следствие, диффузии ионов щелочных металлов в условиях градиента потенциала заряда.
5. Лазерно-индуцированная миграция ионов лития и ниобия в объеме литиевых ниобофосфатных стекол приводит к локальной модификации матрицы и изменению показателя преломления на величину до 10^{-2}.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается высоким уровнем современного научно-исследовательского оборудования, методов и методик обработки результатов.

Материалы работы представлены на конференциях International conference ICONO/LAT (Минск, Беларусь, 2007), International Conference LOYS (Санкт-Петербург, 2008), 16th International Conference Ultrafast Phenomena XVI (Стреза, Италия, 2008), International workshop Nonlinear photonics: theory, materials, applications (Санкт-Петербург, 2011), 4-ая Международная конференция «Современные нанотехнологии и нанофотоника для науки и производства» (Суздаль, 2014), Technical Proceedings of the 2014 NSTI Nanotechnology Conference and Expo (Вашингтон, США, 2014), 6-я Международная конференция молодых ученых “Органическая химия сегодня” InterCYS-2014 (Санкт-Петербург, 2014), VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии "Менделеев-2014" (Санкт-Петербург, 2014) Международная научно-практическая конференция «Основные проблемы естественных и математических наук» (Волгоград, 2015), Международная научно-практическая конференция «Образование и наука» (Тамбов, 2015), III Международная научно-практическая конференция «Наука и образование: проблемы и перспективы» (Таганрог, 2015), International Conference «Advanced Carbon Nanostructures» (Санкт-Петербург, 2015), First STEPS Symposium on Photon Sciences (Токио, Япония, 2015), XVI Международная научно-практическая конференция «Современные концепции научных исследований» (Москва, 2015), 23rd International Symposium «Nanostructures: Physics and Technology» (Санкт-Петербург, 2015), V International conference «Modern nanotechnology and nanophotonics» (Суздаль, 2016).

Публикации.

Основное содержание работы отражено в 40 публикациях (25 статей, 15 тезисов докладов) в отечественных и международных изданиях.

Объем и структура работы.

Диссертация состоит из введения, пяти глав основного текста и заключения. Общий объем диссертации 210 стр., включая 87 рисунков и 16 таблиц. Список литературы содержит 251 наименование.

Глава 1 Обзор современного состояния исследований по теме диссертации

Развитие лазерной техники существенно расширило возможности экспериментальных методов исследования процессов, связанных с процессом переноса электронов. В конце 80-х годов прошлого века, когда был предложен способ сжатия лазерных световых импульсов до длительности порядка нескольких десятков фемтосекунд, появилась возможность осуществлять эксперименты с пико- и фемтосекундным разрешением и изучать детали физических и химических процессов в конденсированных средах. С появлением техники с таким разрешением стали возможными исследования нестационарных спектрально-кинетических явлений, отражающих релаксацию возбужденной электронной и ядерной подсистем.

Первые исследования проявлений неравновесности ядерной подсистемы в возбужденных молекулах были связаны с горячей люминесценцией [1–7]. Экспериментально зафиксированная временная зависимость смещения спектра флуоресценции свидетельствовала о неравновесности ядерной колебательной подсистемы. Следующим шагом, как и следовало ожидать, стало изучение влияния неравновесности на кинетику переноса заряда [8–16]. Вопреки кажущейся простоте процесса переноса электрона его механизмы оказались чрезвычайно многообразными. На это указывает, например, то, что скорости переноса электрона варьируются в широком диапазоне от микро- до фемтосекунд. Очевидно, что в предельных случаях сверхмедленных и сверхбыстрых процессов механизмы переноса должны радикально различаться. Если для медленных процессов хорошим приближением может быть условие термодинамического равновесия ядерной подсистемы, то для сверхбыстрых процессов доминирующую роль играют неравновесные эффекты. Следовательно, для процессов переноса электрона, протекающих на временах короче времени релаксации среды, неравновесность ядерной подсистемы должна играть ключевую роль.

В последние годы наблюдается заметный рост числа экспериментальных и теоретических работ, в которых исследуются сверхбыстрые процессы переноса электрона, протекающие за десятки фемтосекунд [10; 14–21], как правило, в неравновесном режиме. Среди них можно выделить, например, экспериментально наблюдаемый перенос электрона от молекулы-донора на фотовозбужденный акцептор с характерным временем, лежащим в фемтосекундной области [22]. Другим примером может быть обратимый фотоиндуцированный переход в комплексах рутения в водном растворе, протекающий менее чем за 100 фс [23]. Наиболее быстрые процессы переноса электрона зафиксированы в синтетических супрамолекулярных системах (константы скорости составляли от 30 до 10 $пс^{-1}$), [24], а также в реакциях рекомбинации зарядов в донорно-акцепторных комплексах, протекающих после их фотовозбуждения коротким лазерным импульсом на частоте полосы поглощения с переносом заряда (константы скорости достигали 100 $пс^{-1}$).

Еще одним примером систем, в которых начальная стадия разделения зарядов протекает в сверхбыстром режиме, являются фотосинтезирующие реакционные центры бактерий и растений. Для этих систем динамика фотопереноса электрона проявляется в спектрах поглощения и вынужденного излучения с фемтосекундным разрешением [25; 26].

Исследования сверхбыстрых процессов рекомбинации зарядов выявили существенную роль в них неравновесности ядерной подсистемы [27; 27–31]. В случае сверхбыстрой реакции релаксация неравновесного начального состояния ядерной подсистемы, сформированного возбуждающим импульсом, идет параллельно с рекомбинацией зарядов, поэтому процесс протекает в неравновесном режиме.

1.1 Лазерно-индуцированный перенос электронов в системах с дискретным энергетическим спектром

В 1949 году Дж. Франк предложил рассматривать в конденсированных средах процесс переноса электронов от донора (D) к акцептору (A) как безызлучательный переход между двумя электронными состояниями DA и D^+A^-. Такие переходы происходят без изменения общей энергии системы и носят название «горизонтальных». Помимо «горизонтальных» существуют также и вертикальные переходы между электронными состояниями, которые сопровождаются поглощением или испусканием света (рисунок 1.1) [32].

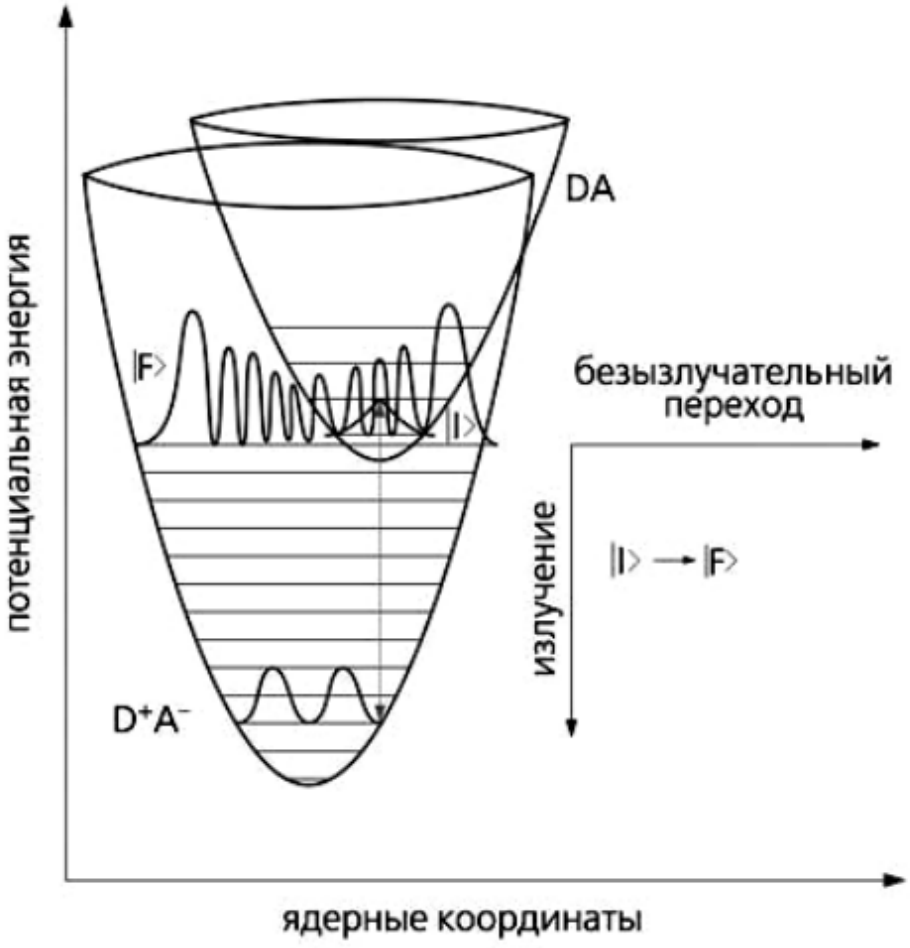

Рисунок 1.1 – Горизонтальный безызлучательный переход между электронными состояниями (|I⟩— исходное (DA), |F⟩— конечное (D^+A^-)). Вертикальный электронный переход в D^+A^- происходит с испусканием света [32].

Вероятность p любого горизонтального или вертикального электронного перехода пропорциональна фактору Франка - Кондона: $\langle I|F\rangle^2$, который представляет собой квадрат интеграла перекрывания между волновыми функциями, описывающими колебания ядер в исходном (I) и конечном (F) состояниях:

$$p \sim \langle I|F\rangle^2 = (\int \Psi_1^*(x)\Psi_F(x)dx)^2, \quad (1.1)$$

где x — это координата реакции, которая связана с движением ядер. Для горизонтального перехода вероятность переноса электронов находится как усредненный по колебательным уровням фактор Франка—Кондона. Зависимость энергии исходного и конечного электронных состояний от координат ядер изображается поверхностью потенциальной энергии. Поверхности потенциальной энергии электронного переноса в конденсированных средах представляют собой гармонические колебания (рисунок 1.2), т.е. имеют параболический вид и определяются колебаниями кристаллической решетки в твердой фазе или взаимодействием донора (D) и акцептора (A) с молекулами среды в растворе. Наиболее вероятный перенос электронов наблюдается при пересечении поверхностей потенциальной энергии состояний DA и D^+A^-. Каждая окислительно-восстановительная реакция в такой модели характеризуется следующими основными параметрами:

1. Разность энергий между двумя электронными состояниями ΔE. Фактически это тепловой эффект переноса электрона.
2. Энергия активации переноса электрона E_A, отделяющая уровень пересечения потенциальных поверхностей от исходного уровня.

Константа скорости электронного переноса k в твердой фазе определяется двумя факторами: энергией взаимодействия электронных состояний V и фактором Франка—Кондона F, усредненным по колебательным уровням [33]: k~V 2 F [32].

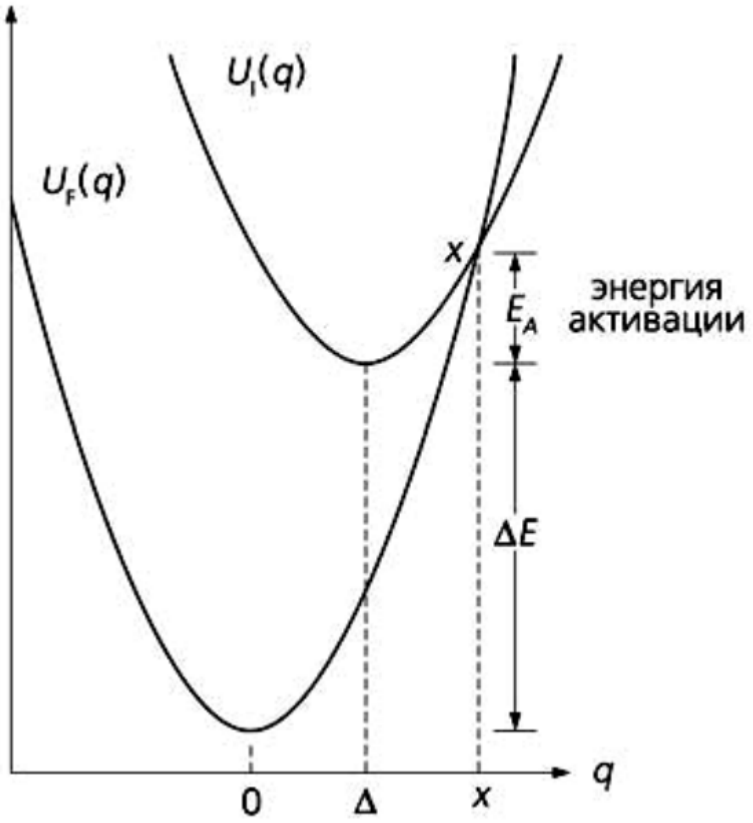

Рисунок 1.2 – Схема переноса электрона в конденсированной фазе. Кривые потенциальной энергии: $U_I(q)$ — исходное состояние, $U_F(q)$ — конечное состояние [32].

При возбуждении всех колебаний кристаллической решетки в условиях высоких температур это выражение приводит к обычной аррениусовской зависимости константы скорости от температуры:

$$k(T) \sim V^2 T^{-1/2} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right), \quad (1.2)$$

где E_A — энергия активации процесса, k_B— постоянная Больцмана. При низких температурах: $k(T) \sim V^2 = \text{const}$.

Модель Маркуса, предложенная в 1956 году [34], постулирует следующее: процесс переноса электрона происходит через стадию образования активированной системы с энергией активации E_A (рисунок 1.2), т.е. электрон для перехода от донора (D) к акцептору (A) должен преодолеть потенциальный барьер, создаваемый молекулами растворителя.

На протяжении последних пятнадцати лет изучается процесс переноса электрона в различных донорно-акцепторных системах с целью их использования в виде тонких пленок для преобразования солнечной энергии в электрическую. Перспективно применение таких донорно-акцепторных структур для создания фотовольтаических устройств, а также химических и биологических сенсоров [35]. Для реализации процесса внутримолекулярного переноса электрона в искусственно созданных донорно-акцепторных молекулах/комплексах молекулярные фрагменты подбираются таким образом, чтобы сформировать донорно-акцепторную пару. Одной из наиболее распространенных донорно-акцепторных пар является диада порфирин-фуллерен, в которой порфирины выступают в роли доноров, а фуллерены – акцепторов электронов. Впервые подобная диада была создана в 1994 г. [36]. Применение таких диад в области создания элементов солнечной энергетики накладывает требование на время рекомбинации разделенных зарядов, которое должно быть не менее 1 мкс [37].

В соответствии с правилами Вавилова (о независимости квантового выхода излучения от длины волны возбуждающего света) и Каша (о возможности излучения молекулами только из низших возбужденных состояний данной мультиплетности) возбуждаемые фотонами процессы должны протекать с участием только низших электронных возбужденных состояний. Это следствие сверхбыстрой внутренней конверсии высших возбужденных состояний в низшие. Для сверхбыстрых процессов, способных конкурировать с внутренней конверсией, следует ожидать нарушения обоих правил.

Нарушение обоих правил наблюдается в процессах, идущих с участием высших возбужденных электронных состояний. Процессы такого типа исследованы в производных порфиринов. Молекулы этих веществ оказались привлекательными для изучения донорно-акцепторных свойств, поскольку в них второе возбужденное состояние (S_2) характеризуется сравнительно большим временем жизни (1-3 пс) и большим дипольным моментом перехода, так что удается регистрировать не только флуоресценцию, но и ее тушение различными акцепторами электронов [38–42]. Более того, на основе таких молекул созданы

системы, способные работать как молекулярные переключатели [43]. Для этого синтезированы триады, включающие молекулу цинк-порфирина и два акцептора, ковалентно связанные с ним и находящиеся на противоположных сторонах порфиринового кольца. Удалось подобрать такие параметры акцепторов, что состояние S_1 тушится вследствие переноса электрона на один акцептор, а состояние S_2 – на другой [43]. В такой системе можно управлять направлением переноса электрона, варьируя длину волны возбуждающего импульса и заселяя либо состояние S_1, либо состояние S_2.

Во всех исследованных процессах тушения состояния S_2 путем межмолекулярного [38] и внутримолекулярного переноса электрона [43; 44] имела место сверхбыстрая рекомбинация в состояние S_1. Вероятнее всего, рекомбинация является горячей, поскольку наблюдается цепочка процессов [45]

$$S_2 \rightarrow CS \rightarrow S_1 \rightarrow CS \rightarrow S_0 \qquad (1.3)$$

Здесь переход $CS \rightarrow S_1$ может протекать только в горячем режиме, так как он наблюдается и в случае, когда энергия состояния S_1 больше энергии состояния CS [43]. Горячие переходы $CS \rightarrow S_1$ оказываются столь эффективными, что термализуется только 10-20 % образованных ионных состояний. Горячая рекомбинация уменьшает селективность процессов, идущих из состояний S_2 и S_1, поэтому для оптимизации работы переключателей желательно ее подавление.

Рассмотрим серию супрамолекулярных систем, в которых происходит рекомбинация зарядов из второго возбужденного состояния и последующей рекомбинации в первое возбужденное состояние [39–41; 44; 46; 47]. Серия состояла из производных цинк-порфиринов, ковалентно связанных с электрон-акцепторными группами. Были выявлены следующие наиболее важные закономерности кинетики разделения и рекомбинации зарядов.

1. Скорость затухания флуоресценции из состояния S_2 лишь незначительно больше скорости «разгорания» флуоресценции из состояния S_1 [44]. Это убедительно свидетельствует о том, что распад состояния S_2 сопровождается заселением состояния S_1 еще на стадии релаксации среды и внутримолекулярных колебаний. [44]. Горячая рекомбинация зарядов ярко проявляется в

супрамолекулярных системах с положительной свободной энергией рекомбинации в первое возбужденное состояние (состояние S_1 расположено выше состояния с разделенными зарядами). В таких молекулах сверхбыстрый рост населенности состояния S_1 сопровождается ее медленным спадом. Рост следует интерпретировать как результат горячих переходов, а следующую стадию – как термический распад.

2. Внутренняя конверсия $S_2 \rightarrow S_1$ достаточно медленная по сравнению с рекомбинацией зарядов, так что лишь несколько процентов молекул подвергаются внутренней конверсии [44]. Экспериментальные данные количественно описаны в рамках моделей нетермических переходов [48] [47].

Для ковалентно связанных супрамолекул типична ситуация, когда за счет оптического перехода из основного состояния системы образуется локально возбужденное состояние, которое затем переходит в состояние с разделенными зарядами. Процесс разделения зарядов может происходить как в пико-, так и в фемтосекундном масштабе времени [49].

В работе [50] показано разделение зарядов в молекуле тетра-*мезо*-замещенного ферроценилпорфирина. В качестве зондирующего импульса авторы использовали суперконтинуум и регистрировали разностное поглощение в спектральной области 380-600 нм. Под действием фемтосекундного импульса с длиной волны 610 нм возбуждалось состояние Q^1 (π*-π) акцептора электрона – молекулы порфирина, донором электрона служила молекула ферроцена. Образование состояния с разделенными зарядами P^- - Fc^+ из локально возбужденного состояния Q (π*-π) происходит за время 200-210 фс в случае Fc_4PH_2 и $ZnFc_4P$. Однако в случае $Fc_4PH_4^{2+}$ и TCE:Fc_4PH_2 переход в состояние с переносом заряда происходит за время меньше 10 пс. Различный масштаб времени перехода, вероятно, обусловлен различной конформационной гибкостью порфиринового кольца. Отметим, что переход в состояние с разделенными зарядами происходит быстрее, чем релаксация растворителя [49].

В качестве акцептора электрона часто используется фуллерен и углеродные нанотрубки (рисунок 1.3), как моно-, так и многослойные [51–56]. При создании

донорно-акцепторных систем используются различные стратегии. Так получены комплексы с ковалентными, водородными [57] и координационными [58] связями, а также с электростатическими [59] и π-π взаимодействиями [60]. Несомненным достоинством фуллеренов является высокая способность к восстановлению. Например, в растворах при редокс потенциале 1.76 эВ производные фуллерена могут принимать до 6 электронов [61].

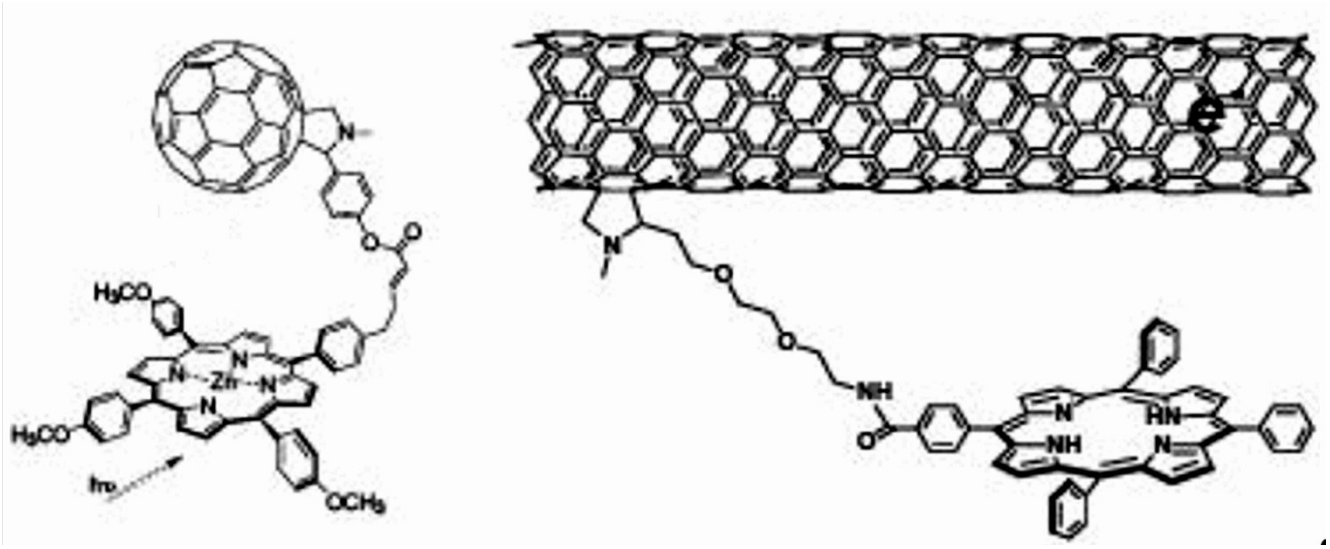

Рисунок 1.3 – Акцепторы электрона донорно-акцепторных комплексов: фуллерены (а), нанотрубки (б).

Как и фуллерены, углеродные нанотрубки обладают высоким сродством к электрону, но, кроме этого, еще и достаточно большой протяженностью, что позволяет использовать нанотрубки не только в качестве акцептора, но и в качестве «молекулярного провода», обеспечивающего направленный перенос электронов к электроду. Большой размер углеродных нанотрубок позволяет прикреплять к ним много потенциальных доноров электрона, увеличивая тем самым эффективность работы молекулярного устройства. Существуют углеродные нанотрубки различной хиральности, проявляющие как металлические, так и полупроводниковые свойства. Гибридные фотоэлементы на основе углеродных нанотрубок демонстрируют высокую эффективность конверсии световой энергии, которая в некоторых случаях достигает более 10%

[51]. Самой простой из возможных архитектур является донорно-акцепторная пара (см. рисунки 1.3 и 1.4).

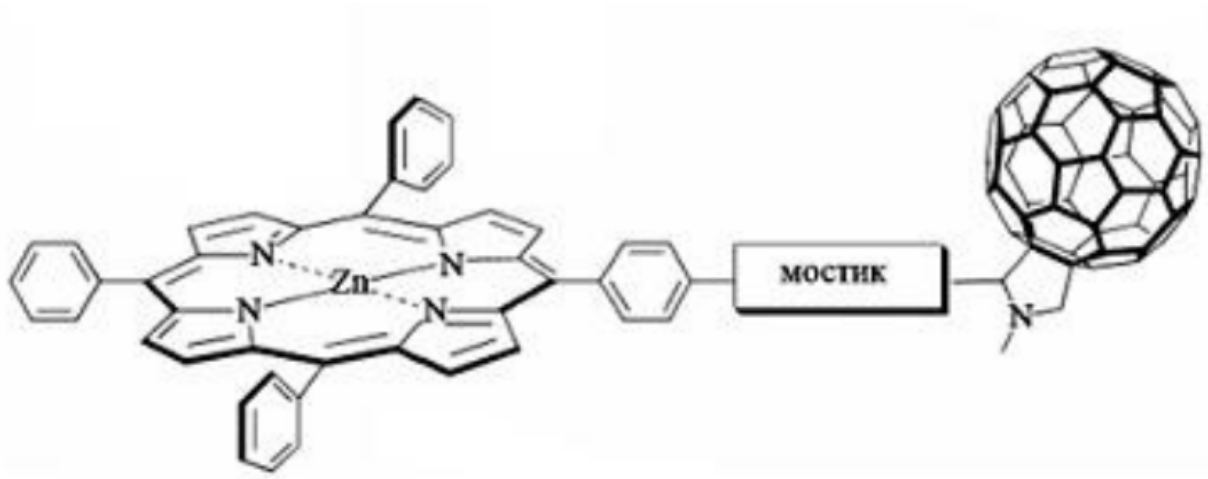

Рисунок 1.4 – Пример донорно-акцепторной пары, где в качестве донора выступает молекула порфирина, координированная ионом цинка, а в качестве акцептора – фуллерен. Эти молекулы связаны молекулярным мостиком, структура которого может быть различной.

Такие структуры наиболее просты в получении и используются в качестве моделей для изучения влияния различных факторов на эффективность разделения зарядов. Простые донорно-акцепторные пары характеризуются высоким квантовым выходом и малым временем жизни состояния с разделенными зарядами. На основе таких пар, с целью увеличения эффективности фоторазделения зарядов и увеличения их времени жизни, конструируют более сложные системы (рисунок 1.5).

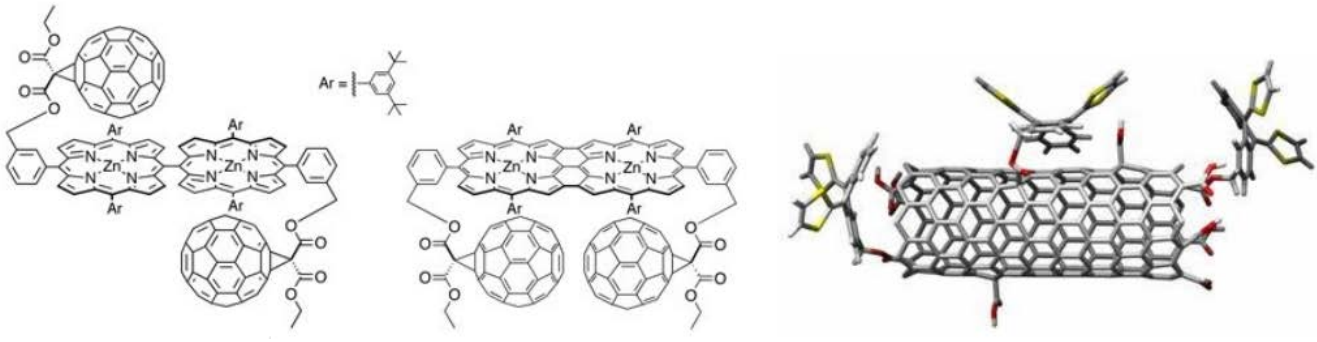

Рисунок 1.5 – Примеры сложных донорно-акцепторных систем.

Так, в работе [62] синтезирован ряд систем порфирин-фуллерен для моделирования процессов фотоиндуцированного переноса энергии или электрона в фотосинтезе. Фотодинамические исследования таких высокоорганизованных систем на основе порфирина и фуллерена показали ускорение фотоиндуцированного переноса электрона и замедление рекомбинации заряда, что объясняется малой энергией реорганизации для переноса электрона в процессах с участием фуллеренов.

На этом основании для увеличения времени жизни состояния с разделенными зарядами в донорно-акцепторных связанных системах авторы предлагают две стратегии: одностадийный и многостадийный перенос электрона. Одностадийная стратегия позволяет увеличить время жизни разделенных зарядов для диады хлорин-фуллерен до 120 секунд в замороженном бензонитриле при 123 K, что является наибольшей величиной времени жизни с разделенными зарядами для подобных донорно-акцепторных систем на момент публикации (2006 г.). К сожалению, в этом случае квантовый выход образования состояния с разделенными зарядами составляет только 12%.

С успехом применена многостадийная стратегия организации процесса переноса электрона в порфирин-фуллереновых связанных диадах, тетрадах и пентадах. В частности, в ферроцен-порфирин-порфирин-порфирин-фуллерен пентаде удалось достичь образования долгоживущего состояния с разделенными зарядами (0.53 с в замороженном диметилформамиде при 163 K) с очень высоким квантовым выходом (0.83) [62]. Сравнение диады фуллерен-порфирин и триады ферроцен-порфирин- фуллерен в работе [63] показало преимущество последней, при этом ее квантовый выход в состоянии с разделенными зарядами составил почти 100 % с временем жизни 16 мкс. Значительное увеличение фотодинамических эффектов триад и тетрад с участием фуллеренов в жидких растворах описано в работе [64]. Данные гибридные структуры представляют собой две или три антенные молекулы, поглощающие свет в различных диапазонах видимого спектра (450–650 нм). Поглощенная энергия направляется с антенн на фуллерен, что позволяет заселить возбужденный триплетный уровень

фуллеренового ядра через процесс интеркомбинационной конверсии. В работе [65] обнаружено, что данные триады и тетрады в присутствии кислорода и донора электронов способны генерировать синглетный кислород. Таким образом, гибридные триады и тетрады, не имея в своей структуре тяжелых атомов, обладают большими временами жизни триплетно-возбужденного состояния и могут быть использованы как фотокатализаторы или фотосенсибилизаторы для фотодинамической терапии. Стратегия увеличения эффективности запасания энергии на принципах моделирования фотосинтеза путем оптимального разделения зарядов за счет образования пространственно организованных диад, триад, тетрад и более сложных молекулярных систем с использованием различного типа красителей (дипирин бора, каротиноид, порфирин) и фуллеренов получила достаточно широкое распространение [64; 66–71].

Еще одними представителями систем с дискретным энергетическим спектром, в которых может быть реализован фотоиндуцированный перенос заряда, являются супрамолекулярные комплексы. Комплексы переходных металлов являются распространенными хромофорами, они могут быть использованы как воспринимающая (светопоглощающая) часть супрамолекулярного устройства, или как сенсорный или сигнальный составляющие. Простое молекулярно-орбитальное описание многоядерных комплексов переходных металлов можно получить путем линейной комбинации орбиталей лигандов и металла. Такое «приближение локализованных молекулярных орбиталей», как правило, используется для описания электронных конфигураций. Диаграмма энергетических уровней многоядерного комплекса металла с лигандами показана на рисунке 1.6 [72]. Индивидуальные молекулярные орбитали обозначены как M (металл) и L (лиганд).

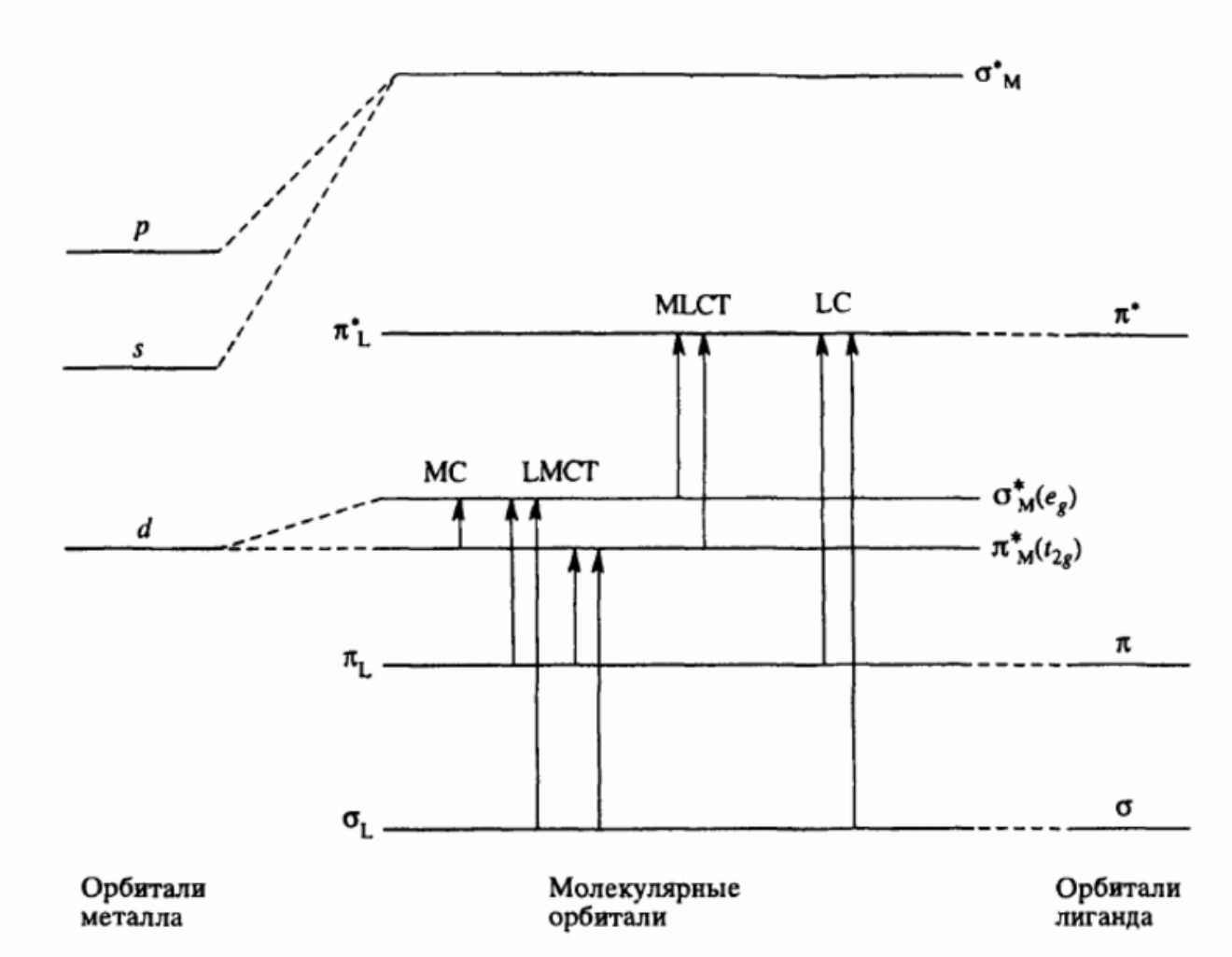

Рисунок 1.6 – Диаграмма энергических уровней моноядерного октаэдрического комплекса переходного металла, демонстрирующая электронные переходы различных видов: MC – переход, центрированный на металле, LC – центрированный на лиганде, MLCT – перенос заряда от металла к лиганду, LMCT – перенос заряда от лиганда к металлу [72].

Орбитали лигандов σ_L и π_L в основном состоянии супрамолекулярных систем заполнены, орбитали π_M частично заполнены, остальные орбитали всегда пусты. Заселенность орбиталей изменяется при оптическом возбуждении комплексов. Переходы электронов между орбиталями, локализованными на ядре (MC, известные как d-d переходы), и переходы между орбиталями, локализованными на ядре и лигандном окружении (MLCT, metal-to-ligand charge transfer, переходы d – электронов из состояния t_{2g} в состояние e_g), обычно имеют относительно низкую энергию по сравнению с переходами между орбиталями,

локализованными на лигандном окружении (LC, англ. ligand-centered). При этом, как правило, для фотовозбуждения необходимы фотоны с длиной волны видимого диапазона. Наиболее распространен фотоиндуцированный процесс переноса электронов (CT, англ. charge transfer), сопровождающийся изменением орбитального квантового числа (переход *d*-электронов в *p*-электроны и наоборот). Экспериментально чаще всего наблюдается перенос электрона от металлического ядра к лигандному окружению, так как этот процесс сопровождается переносом электронов с высшей заполненной молекулярной орбитали (HOMO, англ. highest occupied molecular orbital) на низшую незаполненную молекулярную орбиталь (LUMO, англ. lowest occupied molecular orbital). Энергетическая диаграмма электронных состояний определяется природой металлического ядра и лигандного окружения супрамолекулярной системы. Зачастую уровень лигандов π_L^* расположен ниже уровня металлического ядра $e_g\,(\sigma_M^*)$. Лазерно-индуцированное возбуждение супрамолекулярных систем может приводить к различным физическим и химическим процессам, в том числе разрушению самой системы. Разрушение супрамолекулярных систем может быть как полезным явлением, например, при формировании наноструктурированных материалов, так и нежелательным в случае использования супрамолекулярных систем в качестве люминофоров.

1.2 Лазерно-индуцированная ионизация систем с зонным энергетическим спектром

На сегодняшний день окончательная картина в понимании процессов, происходящих при взаимодействии лазерного излучения с оптически прозрачными материалами (например, со стеклами) не создана, хотя эта проблема вызывает несомненный интерес. Так, например в [73], предложена последовательность процессов, происходящих при взаимодействии одного фемтосекундного импульса с такого рода материалом (рисунок 1.7).

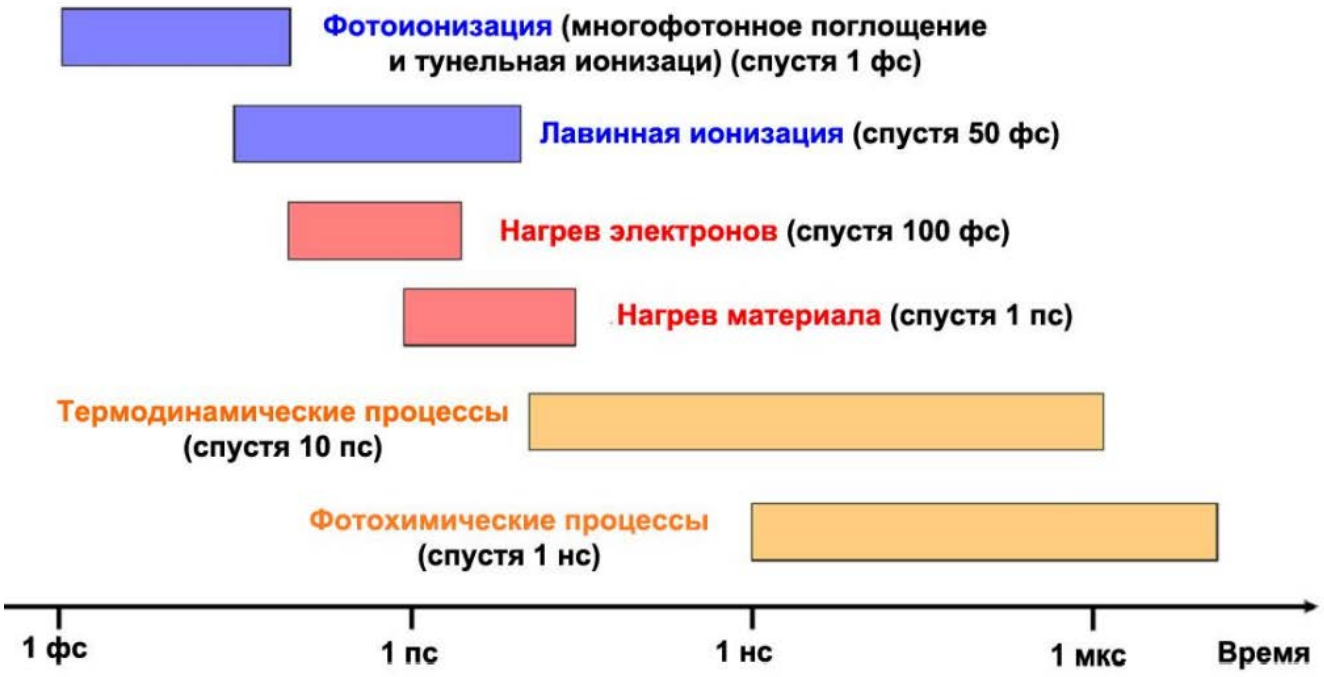

Рисунок 1.7 – Временная схема процессов, происходящих при взаимодействии лазерного излучения с оптически прозрачным материалом [73]

Взаимодействие лазерного излучения с диэлектрической матрицей, энергия запрещенной зоны которой больше энергии фотонов лазера, возможно за счет процесса многофотонного поглощения. Многофотонное поглощение – процесс нелинейный, поэтому, как правило, используются импульсные лазерные источники излучения (фемтосекундной длительности), сфокусированные в объеме диэлектрика. В результате многофотонного поглощения в области фокального пятна лазерного излучения образуются электроны проводимости, которые затем передают энергию решетке диэлектрика за счёт электрон-фононного взаимодействия, приводя к разогреву объема материала. После этого происходят различные фотофизические и фотохимические процессы, в том числе, диффузия ионов в условиях температурного градиента.

Процесс передачи энергии лазерных импульсов электронной подсистеме в современной литературе описывается в виде последовательности следующих физических процессов:

– лазерно-индуцированная ионизация матрицы, в результате которой формируются электроны проводимости;

– поглощение электронами проводимости лазерного излучения, приводящее к образованию «горячих» электронов – электронов с большой кинетической энергией;

– если кинетическая энергия «горячих» электронов превышает энергию запрещенной зоны диэлектрика, формируются дополнительные электроны проводимости [73].

Теоретическое описание многофотонной и туннельной ионизации матрицы сделаны Келдышем в работе [74]. Согласно приведенным расчетным данным, многофотонная ионизация атома происходит при одновременном поглощении нескольких фотонов, суммарная энергия которых больше энергии ионизации матрицы диэлектриков или полупроводников. Для реализации туннельной ионизации необходимо использовать высокоинтенсивное лазерное излучение с электрическим полем, достаточным для преодоления потенциального барьера ионизации, т.е. барьера, удерживающего электрон в поле ядра атома.

Достижение интенсивностей лазерного излучения, необходимых для туннельной ионизации матрицы, наблюдается в фемтосекундных лазерных импульсах. Взаимодействие многофотонной и туннельной ионизаций является комплексным и, в общем случае, выражается параметром Келдыша γ:

$$\gamma = \sqrt{\frac{m_e c \varepsilon_0 n_0 E_g \omega_L^{\,2}}{e^2 I}}, \tag{1.4}$$

где ω_L- угловая частота лазера, m_e и e – масса и заряд электрона соответственно, c – скорость света в вакууме, n_0 и E_g – показатель преломления и энергия запрещенной зоны матрицы соответственно, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, I – интенсивность излучения. При высоких значениях интенсивности ($\gamma<1$) будет преобладать туннельная ионизация, при низкой интенсивности ($\gamma>1$) – многофотонная ионизация [73].

Частота следования импульсов играет значительную роль в процессах, обусловленных лазерным нагревом [75–77]. Если локальный нагрев матрицы от предыдущего импульса не релаксирует к исходной температуре до прихода следующего импульса, произойдет накопление тепловой энергии – кумулятивный эффект. Коэффициент тепловой диффузии D_{th} определяет время релаксации локально разогретой матрицы:

$$D_{th} = \frac{\kappa}{\rho_0 C_p}, \tag{1.5}$$

где k – теплопроводность, ρ_0 – плотность среды, C_p – теплоемкость при постоянном объеме. Для Гауссова пучка с диаметром фокального пятна w_0, тепловая энергия будет отводиться из облученной области за время τ_D, которое определяется следующим образом:

$$\tau_D \approx w_0^{\,2} / 4D_{th}. \tag{1.6}$$

В работе [76] экспериментально определено, что коэффициент тепловой диффузии кварцевого стекла составляет около 8.4×10^{-7} м^2/с. При этом, значение времени τ_D составило около 1 мкс при диаметре лазерного пучка 2 мкм. Используя указанные параметры, можно легко определить, что кумулятивный тепловой эффект будет достигнут при частоте следования импульсов большей 1 МГц (частота следования импульсов должна превышать $1/\tau_D$). Если частота следования импульсов будет менее $1/\tau_D$, тогда необходимо использовать лазерные импульсы с большей энергией для того, чтобы достигать требуемого эффекта нагрева и обусловленной этим нагревом модификацией материалов (температура в фокальной области должна достигать сотни или тысячи градусов) [78]. В случае использования фемтосекундных лазерных импульсов с частотой следования больше $1/\tau_D$ нагрев до требуемой температуры происходит в результате кумулятивного эффекта, что позволяет использовать малоинтенсивные лазерные импульсы. Поскольку для протекания термодинамических процессов не важно, каким образом достигается требуемое значение температуры, то и протекать эти процессы будут в равной степени и при одиночных лазерных импульсах и в

результате кумулятивного нагрева. С другой стороны, при кумулятивном нагреве экспериментально наблюдаются химические реакции и фазовые превращения. Например, при лазерно-индуцированном нагреве цинк-фосфатного стекла с серебром последовательностью 10^4 импульсов, следующих с частотой 10 МГц, в фокальной области достигается температура 375°C. Достигнутая температура ниже температуры размягчения стекла, однако, в облученной области происходит лазерно-индуцированная диффузия ионов серебра в центральную область фокального объема лазерного излучения [79]. Оптического пробоя и разрушения стекла при этом не наблюдается. Процесс диффузии ионов в условиях температурного градиента описывается уравнением Фика, которое учитывает и градиент концентрации диффундирующих частиц, и температурную зависимость коэффициента диффузии.

Количество электронов проводимости, образованное лазерным импульсом в объеме материала зависит от энергии импульса [80]. Энергия лазерного импульса напрямую зависит от его длительности, однако считается, что для сверхкоротких лазерных импульсов (менее 1 пс) длительность не является определяющим параметром. Этого времени достаточно для электрон-фононного взаимодействия.

Многофотонная ионизация определяется соотношением ширины запрещенной зоны кристаллов (или энергетического зазора стекол) и длины волны фотонов лазерного излучения. Как правило, излучение УФ лазеров поглощается материалами линейно, поскольку энергии фотонов для большинства материалов достаточно для того, чтобы перевести электроны из валентной зоны в зону проводимости. Использование лазерных источников видимого и ИК диапазона приводит к тому, что фотоионизация происходит в результате многофотонного поглощения и порядок фотоионизации зависит от того, сколько фотонов необходимо поглотить одновременно, чтобы их суммарная энергия превышала энергию запрещенной зоны. Преимуществом многофотонного поглощения по сравнению с однофотонным поглощением является возможность проведения фотоионизации в объеме материала, а не на его поверхности. При этом можно контролировать температуру в локальной области материала за счет

изменения частоты следования лазерных импульсов [76]. Если воздействие лазерным излучением на объем материала осуществляется не в стационарном режиме, а в режиме сканирования фокального объема лазерного излучения, то добавляется еще один параметр управления дозой облучения – скорость сканирования V. Наряду с частотой следования импульсов R скорость сканирования определяет количество импульсов, воздействующих на локальный объем материала: $N=2w_0R/V$. Как правило, поляризация лазерного излучения не оказывает существенного влияния на процесс лазерного нагрева, но только в том случае, если материал изотропен по отношению к взаимодействию с поляризованным светом. Например, в работе [81] обнаружено, что для линейно поляризованного лазерного излучения сечение многофотонной ионизации выше по сравнению с излучением с круговой поляризацией.

Лазерно-индуцированная диффузия атомов или ионов в объеме стекол, как правило, протекает по одному из двух хорошо известных путей. Первый путь связан с тем, что лазерный нагрев приводит к локальной температуре T, превышающей температуру стеклования T_g. Тогда коэффициент диффузии можно определить из соотношения Эйнштейна:

$$D_i(T) = \mu_i(T) k_B T \,, \tag{1.7}$$

где μ_i – подвижность частиц i, k_B – константа Больцмана [73]. Если же локальная температура не превышает температуру стеклования $T<T_g$, тогда диффузия подвижных частиц (например, Na^+, F^-, Ag^+, Ag^0, Au^0) проходит в результате движения между локализованными состояниями в энергетическом зазоре – вакансиями, позволяющими увеличивать подвижность частиц в матрице стекла [82]. Коэффициент диффузии при движении между вакансиями зависит от структурных особенностей сетки стекла, в том числе от колебательной энергии связей в матрице стекла, массы атомов сетки стекла и энергии стабилизации вакансий. В работе [73] показано, что «тяжелые» ионы, например Ca^{2+}, внедренные в матрицу стекла, уменьшают частоту колебаний немостиковых

связей между структурными единицами. При этом наблюдается уменьшение коэффициента диффузии подвижных ионов более чем в два раза.

Лазерное воздействие на различные материалы, содержащие подвижные атомы и ионы, приводит к ряду фотофизических и фотохимических процессов. В результате лазерной ионизации в первую очередь образуются так называемые центры окраски, затем могут формироваться различные наноразмерные кластеры и наночастицы. На рисунке 1.8 представлены схемы протекания различных процессов под воздействием фемтосекундного лазерного излучения.

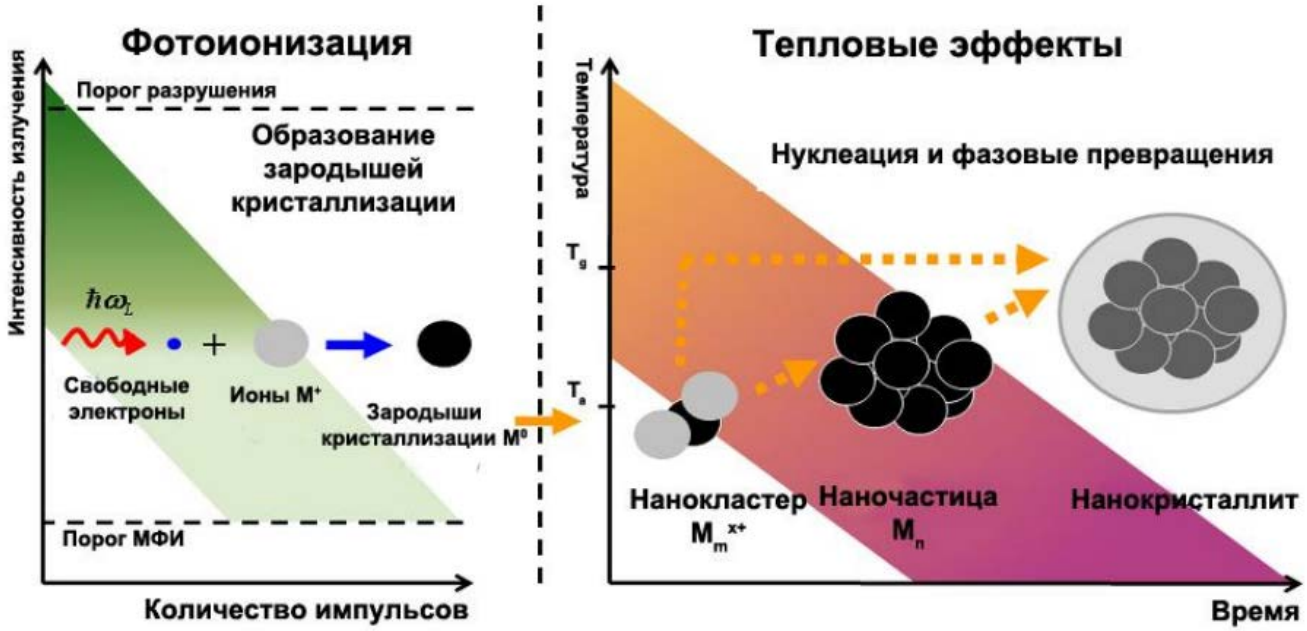

Рисунок 1.8 – Схема процессов в материале, содержащем фоточувствительные частицы, под воздействием фемтосекундного лазерного излучения [73]

В работе С. Д. Стуки [83] впервые использовал лазерное излучение для двухступенчатого формирования наночастиц благородных металлов в силикатном стекле. На первом этапе силикатное стекло облучалось УФ лазером с целью формирования центров окраски. Второй этап заключался в термической обработке облученных стекол, в результате которой в объеме стекла формировались люминесцентные нано- и микроразмерные частицы, придающие стеклу окраску. Современные источники лазерного излучения (в первую очередь фемтосекундные) позволяют реализовать оба эти этапа единовременно, поскольку

лазерные импульсы выступают и в роли источников фотонов для многофотонной ионизации, и в роли источников тепла. При воздействии фемтосекундных импульсов на матрицу стекла в решетке образуются точечные дефекты (центры окраски). Эти центры окраски обладают полосами поглощения в окне прозрачности матрицы стекла. Образовавшиеся в результате фотоионизации электроны проводимости мигрируют в необлученные области за счет градиента концентрации, что приводит к перераспределению зарядов и изменению валентного состояния ионов – центров окраски. В качестве центров окраски могут выступать ионы благородных металлов и редкоземельных элементов [73]. Создание центра окраски осуществляется при относительно небольших частотах следования лазерных импульсов (не более 1 кГц). Лазерное излучение с такой частотой следования импульсов не приводит к существенному увеличению подвижности ионов, но меняет валентное состояние. Увеличение частоты следования импульсов приводит к кумулятивному увеличению локальной температуры, при которой происходит разрушение центров окраски из-за их невысокой энергии активации. При температуре около 200°C центры окраски полностью разрушаются [84].

Под воздействием лазерных импульсов с относительно большой частотой следования (более 1 кГц) в объеме стекла могут формироваться нанокластеры, в состав которых входит несколько атомов. Размер нанокластеров настолько ограничивает длину свободного пробега электронов, что в таких системах не наблюдается эффекта плазмонного резонанса. С другой стороны, нанокластеры обладают довольно интенсивной люминесценцией [85]. Как указывалось выше, фемтосекундные лазерные импульсы позволяют реализовать двухступенчатый процесс формирования нанокластеров: образование нейтральных атомов в результате фотоионизации и агломерация активных ионов и атомов в результате термодиффузии [82]. Нанокластеры серебра формируются в фосфатных стеклах под воздействием лазерных импульсов, обеспечивающих и фотоионизацию матрицы и локальный нагрев [79; 86; 87]. При относительно небольшой частоте следования импульсов наиболее вероятно формирование небольших кластеров (2-

3 атома серебра) [86]. При высокой частоте следования импульсов образуются кластеры Ag_m (при $m<10$) [79; 87]. В работе [88] проведено исследование влияния частоты следования импульсов (от 100 кГц, до 10 МГц) на процесс формирования серебряных кластеров. При частоте до 200 кГц наблюдается частичное формирование нанокластеров, в мегагерцовом диапазоне формирование нанокластеров приобретает активный характер [79; 87].

В фосфатных стеклах атомы, центры окраски и небольшие кластеры серебра при температурах около 300°С крайне неустойчивы [84] и, как правило, разрушаются. При этом более крупные нанокластеры Ag_m демонстрируют устойчивость к подобным температурам [79]. В случае силикатных стекол при температурах порядка 300°С экспериментально показано увеличение количества серебряных кластеров. При температурах выше 300°С серебряные кластеры агломерируются в наночастицы, снижая тем самым интенсивность люминесценции [88].

Формирование наночастиц в стекле возможно с использованием направленной термической обработки облученных стекол и воздействием на них лазерного излучения [79]. Оба этих метода подразумевают под собой использование высоких температур. Для агломерации кластеров в наночастицы необходимо использовать температуры равные или выше Tg, т.е. выше температуры активации перемещения атомов в стекле. В данном диапазоне температур формирование наночастиц происходит в области уже образовавшихся кластеров, которые играют роль затравочных центров кристаллизации. Образование и рост металлических наночастиц в стеклах привлекает большое внимание авторов, так имеется ряд работ, посвященных изучению стекол с наночастицами золота [84; 89] и серебра [90; 91]. В работе [89] на основе экспериментальных данных сделан вывод о том, что формирование наночастиц в необлученных областях происходит при более высоких температурах, чем в облученных зонах. Преимущество в кинетике роста наночастиц в облученных зонах состоит в том, что при облучении создаются дополнительные затравочные центры (центры кристаллизации), которые в дальнейшем позволяют проводить

пространственно-селективное формирование металлических наночастиц в объеме образца.

Одностадийные методы роста наночастиц металлов в стекле (без использования термообработки), и с использованием фемтосекундного лазерного излучения появились в литературе относительно недавно [190][191]. Авторами [92] в силикатном стекле получены наночастицы (рисунок 1.9) при помощи фемтосекундного лазера с высокой частотой следования импульсов без дополнительной термообработки. Авторами работы [93] экспериментально получены волноводные структуры из наночастиц серебра в стекле, световые потери в таких структурах составляют порядка 60%.

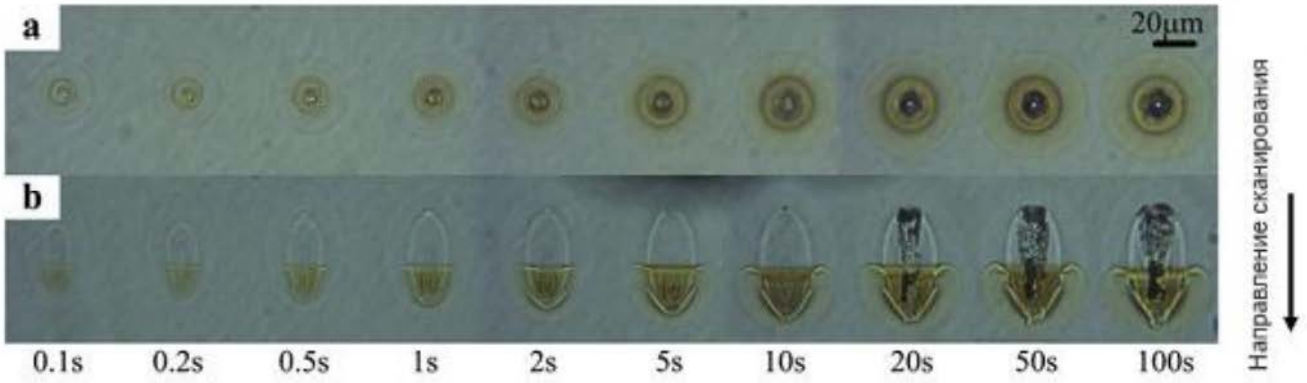

Рисунок 1.9 – Вид сверху (a) и вид сбоку (b) областей, полученных в стекле состава $20Na_2O$-$10CaO$-$70SiO_2$-$0.05Ag_2O$ при различном времени облучения титан- сапфировым лазером с частотой следования импульсов 250 кГц и мощностью излучения 900 мВт [92]

Применение одностадийного метода получения металлических наночастиц в объеме стекла, безусловно, упрощает и повышает экономическую эффективность методики изготовления активных структур для нужд интегральной оптики и фотоники. Предполагаемый механизм получения наноструктур основан на прямом воздействии на образец стекла интенсивным лазерным излучением с высокой частотой следования импульсов, следствием чего будет являться многофотонная ионизация и дальнейший разогрева стекла.

В настоящее время вопрос о применении лазерного излучения с низкой частотой следования импульсов для формирования наночастиц металла в объеме стекла остается открытым. Возможный переход от дорогостоящих фемтосекундных лазерных систем к лазерам с частотой следования импульсов менее 100 кГц позволил бы сделать значительный скачок в разработке и практическом применении наноматериалов с локально заданными нелинейно-оптическими и люминесцентными свойствами.

Воздействие высокоинтенсивными лазерными импульсами на образцы стекол может привести к их локальной модификации и, как следствие, к изменению оптических свойств, в том числе и показателя преломления. Энергия импульса может передаться материалу стекла, как в результате частичного поглощения энергии и, как результат, перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости, так и при ускорении электронов плазмы в электрическом поле импульса и лавинной ионизации. Задача объяснения и построения механизма изменения оптических свойств стекла под воздействием лазерного излучения остается актуальной и по сей день [94]. В частности, большое внимание уделяется зависимости показателя преломления от параметров лазерного излучения в различных стеклообразных системах, так как широкий спектр фото-химических и физических процессов в различных системах определяет сложность поставленной задачи. Наиболее сложным этапом является непосредственное экспериментальное исследование структурных изменений и термодинамики процесса в момент лазерного воздействия, вклад различных эффектов, участвующих в процессе передачи части энергии лазерного излучения модифицируемому материалу, до сих пор не вполне изучен.

Благодаря широкому использованию в оптическом производстве плавленого кварца - самой стабильной формы SiO_2, ему посвящено доминирующее большинство исследований. Установлено, что облучение фемтосекундными лазерными импульсами кварца приводит к стабильному увеличению показателя преломления в объеме образца [95–97]. Считается, что механизм изменения структуры матрицы стекла заключается в следующем: в

случае бомбардировки образца высокоэнергетическими частицами столкновительные процессы вызывают прямую перестройку решетки, в частности, образование точечных дефектов [98]. В условиях ультрафиолетового или рентгеновского излучения, когда энергия квантов относительно мала, процесс модификации аморфной стеклянной структуры становится затруднительным и в настоящее время плохо изучен. Первичным процессом, согласно временной шкале, в данном случае, является возбуждение экситонов, которые с некоторой ненулевой вероятностью могут локализоваться в пространстве, а затем распадаться, создав пару стабильных точечных дефектов в решетке [99; 100]. Полученные дефекты изменяют электронную структуру элементарной ячейки в решетке, что приводит к изменению диэлектрической проницаемости среды в облученном объеме. Соотношение Крамерса-Кронига в феноменологической электродинамике приводит к аналогичному выводу [101]. Однако, концентрация лазерно-индуцированных дефектов в плавленом кварце составляет около 10^{-18} – 10^{-19} $см^{-3}$. Для обеспечения экспериментально наблюдаемой величины изменения показателя преломления на уровне 10^{-3} [102; 103], поляризуемость отдельного дефекта должна увеличиться более чем в 100 раз [104]. Причина такого роста абсолютно не ясна. Это означает, что при облучении помимо формирования точечных дефектов могут протекать и другие процессы. Результатом этих процессов является трансформация, уменьшение длины Si-O колец, из которых состоит решетка кварца, что в свою очередь приводит к уплотнению материала в освещенной области. Данные спектроскопии комбинационного рассеяния света поддерживают этот подход [105–108]. В настоящее время хорошо изучены различные аспекты лазерно-индуцированной модификации кварцевого стекла: формирование самоорганизующихся нанорешеток [109; 110], переходные процессы при возбуждении и распаде электронных возбуждений [111; 112], оптический пробой и последующее разрушение материала [113–115], фотоиндуцированное образование парамагнитных центров, обнаруживаемых с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса [116; 117] и т.д. Однако, для сверхкоротких импульсов экспериментальная информация о степени

и динамике структурных лазерно-индуцированных изменений в плавленом кварце практически отсутствует [95].

В работе [95] измерения динамики диэлектрической проницаемости среды в лазерной каустике позволили определить времена жизни короткоживущего (свободные электроны и экситоны) и длительного (самозахваченные экситоны) фотовозбуждения, которые составили около 200 фс и более 20 нс соответственно. Продемонстрировано, что область локализации в пространстве плазмы замозахваченных экситонов близка к области необратимой модификации стекла.

Системы с зонным энергетическим спектром могут вырождаться в системы с дискретным спектром за счет размерных эффектов. Так, например, электронная структура одиночной золотой наночастицы напрямую зависит от ее размера [118; 119]. Когда размер частиц становится сравнимым с длиной волны Ферми металлического золота (0.5 нм) [120; 121], зонная энергетическая структура золотых наночастиц распадается на дискретные энергетические состояния и, как следствие, золотые наночастицы ведут себя как молекулы [122–124]. Такие чрезвычайно малые наночастицы обычно носят название нанокластеров. Золотые наночастицы обладают люминесценцией. При этом, наночастицы, сравнимые по размеру с молекулами, не обладают плазмонным резонансом. Золотые наночастицы могут быть разделены на два основных класса: молекулярные и плазмонные (рисунок 1.10). Молекулярные золотые наночастицы в свою очередь могут быть разделены на два подкласса: нанокластеры, состоящие из нескольких атомов и наночастицы размером в несколько нанометров, где размер частиц, поверхностные лиганды и валентных состояния оказывают значительное влияние на люминесцентные свойства таких наночастиц.

Рисунок 1.10 – Молекулярные и плазмонные наночастицы золота [125]

На рисунке 1.11 представлена эволюция формы потенциальной ямы и расстояния между энергетическими уровнями по мере увеличения числа атомов в золотых наночастицах.

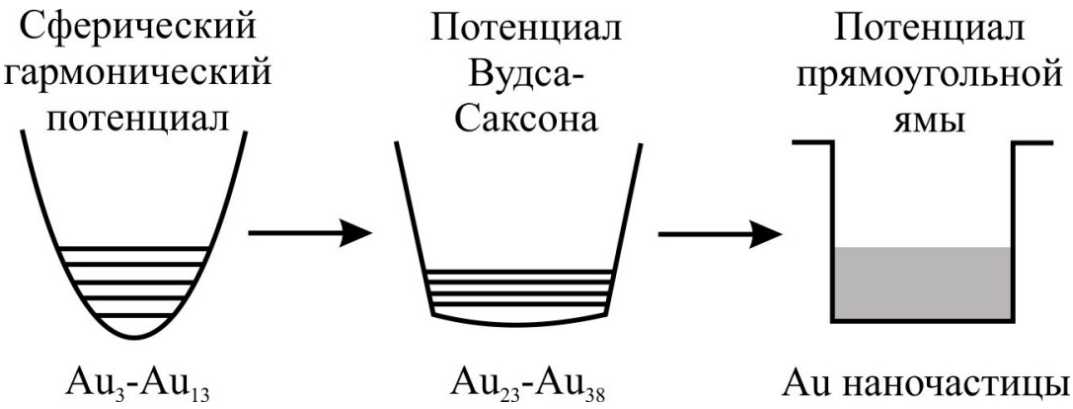

Рисунок 1.11 – Схематическое изображение зависимости формы потенциальной ямы от размера золотых кластеров [126].

Для кластеров размером от Au_3 до Au_{13} люминесценция может быть описана законом подобия $E_{Fermi}/N^{1/3}$, где N – количество атомов в каждом кластере. Электронная структура таких золотых кластеров хорошо описывается в терминах гармонического осциллятора. С увеличением размера кластеров появляются небольшие ангармонизмы, которые искажают потенциальную яму: при больших размерах наночастиц форма стремится к потенциальной поверхности Вудса-Саксона. В конечном итоге, потенциальная яма становится прямоугольной, характеризующей состояния электронов в больших золотых наночастицах. С увеличением количества атомов золота расстояние между энергетическими

уровнями становится все меньше и меньше и, в итоге, становится сравнимым с тепловой энергией (kT), что приводит к образованию системы с зонным энергетическим спектром.

Таким образом, огромный интерес исследователей к лазерно-индуцированным процессам в системах с зонным энергетическим спектром проявляется большим числом публикаций, отражающих широкий набор используемых лазерных источников и большое разнообразие исследуемых систем. Интерес поддерживается широким спектром практического применения процессов лазерно-индуцированной модификации свойств материалов в объеме, например, создание оптических элементов в объеме материала и в планарных волноводах. В то же время, очевидно, что сами процессы, обусловленные лазерным возбуждением электронов и их миграцией, в настоящее время изучены мало и подход к модификации материалов чаще всего феноменологический. В задачи диссертационной работы входит исследование этих процессов на уровне взаимодействия возбужденной электронной подсистемы с решеткой и эволюции этого взаимодействия.

1.3 Лазерно-индуцированный перенос электрона между системами с дискретным и зонным энергетическим спектром

Перенос электронов с систем с дискретным спектром на системы с зонной структурой занимает центральное место в ряде таких областей, как молекулярная электроника [127–130], фотокатализ [131; 132], фото-электролиз [133], фотография [134; 135], литография и квантовый контроль реакции [136; 137]. Кроме того, границы раздела между твердыми телами и большими молекулами встречаются в био-аналитической химии [138], био-механике [139] и адресной доставке лекарств [140]. Фотоиндуцированные процессы переноса электрона, протекающие на границе раздела между органическим хромофором и неорганическим полупроводником, например, отвечают за первичное разделение

зарядов в сенсибилизированной красителем солнечной батарее – фотоэлектрической ячейке (ячейке Гретцеля).

Граница раздела хромофор-полупроводник выполняет несколько функций в ячейках Гретцеля, как это показано на рисунке 1.12. Основное состояние хромофора находится в запрещенной зоне полупроводника. Без облучения система остается в основном состоянии. В случае хромофора фотон с энергией hν переводит электрон из основного состояния в возбужденное, и электрон мигрирует на поверхность полупроводника $\tau_{инжекц}$. После этого электрон одновременно делокализуется в объеме $\tau_{матр}$ и релаксирует вниз по энергии $\tau_{релакс}$.

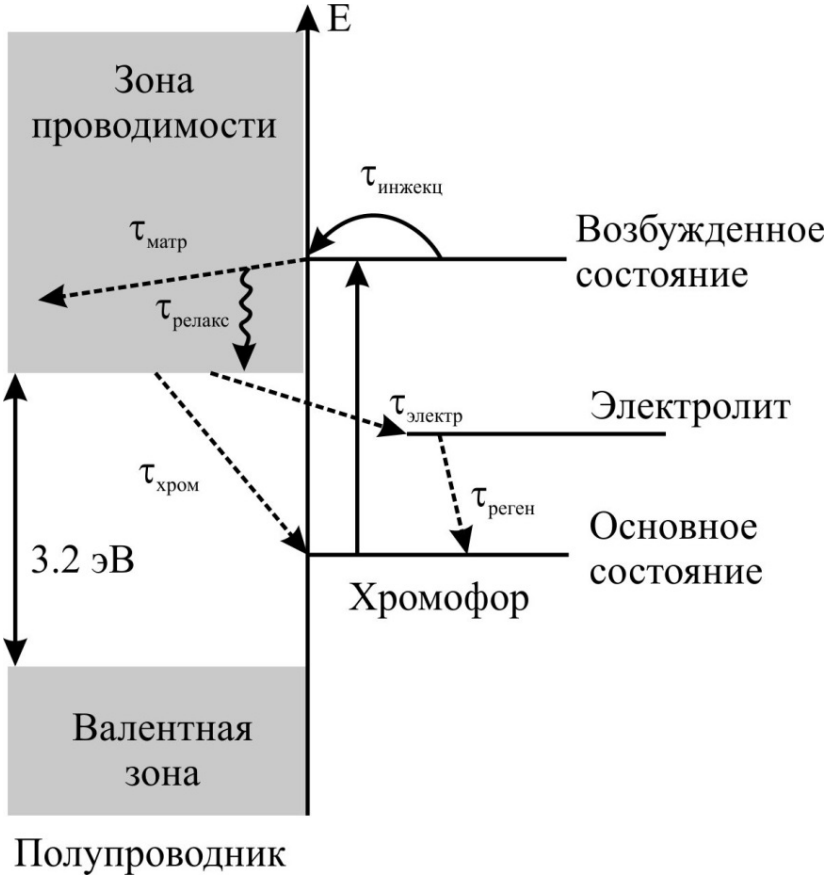

Рисунок 1.12 – Схематическое изображение электронных уровней энергии в системе хромофор-полупроводник и сверхбыстрых фотоиндуцированных процессов, происходящих на границе раздела. Левая сторона соответствует полупроводнику, а правая сторона – хромофору и электролиту [141]

После релаксации и, в особенности, если он удерживается вблизи поверхности, электрон может перевести хромофор в основное состояние или

перейти в электролит, если последний приближается к поверхности. Электролит необходим для того, чтобы регенерировать нейтральный хромофор для следующего фотоэлектрического цикла. Все эти процессы, происходят в фемто- и пикосекундных временных диапазонах.

Перенос электронов может происходить либо по адиабатическому, либо по неадиабатическому механизму. Во время адиабатического переноса электрон остается в том же состоянии, в то время как само состояние меняет свою природу. Движение ядер переводит систему в переходное состояние. Донор расположен по одну сторону от потенциального барьера, а акцептор по другую. Небольшой барьер по отношению к кинетической энергии ядер дает быстрый адиабатический перенос электрона. Процессы переноса электрона включают в себя перенос электрона между различными адиабатическими состояниями. Если начальное адиабатическое состояние перед переносом локализовано на доноре электронов, а конечное состояние находится на акцепторе, неадиабатический механизм реализует перенос электрона. В то время как адиабатический перенос электрона можно рассматривать как классически-механический процесс, который может включать или не включать квантово-механическое туннелирование через барьер, неадиабатический перенос электрона обязательно является квантово-механическим. Оба механизма могут конкурировать друг с другом и действовать параллельно во время миграции электронов.

Эффективность ячеек Гретцеля не зависит от температуры [142]. В тоже время, адиабатический перенос электрона должен зависеть от температуры экспоненциально [143; 144]. Скорость неадиабатического переноса электрона зависит от скоростей движения ядер, которые определяются неадиабатической связью. Таким образом, неадиабатическая скорость должна зависеть от кинетической энергии ядер и от температуры, но в меньшей степени, чем скорость адиабатического процесса. Термическое движение атомов играет дополнительную немаловажную роль в динамике переноса электрона. Оно создает неоднородное распределение начальных условий; модулирует энергетические состояния, локализацию, и донорно-акцепторные связи; и

переводит избыток энергии в тепло. Экспериментальная нечувствительность динамики переноса электрона к температуре вызывает противоречие с общей значимостью тепловых эффектов.

В качестве фундаментальной системы для изучения переноса электрона в работе [141] выбран хромофор, взаимодействующий с поверхностью TiO_2. Выполнен ряд моделирований в системе ализарин-TiO_2 [145] при температурах в диапазоне от 50 до 350К. Расчеты при нулевой температуре показывают, что фотовозбуждение ализарина находится в зоне проводимости TiO_2 [146; 147]. Таким образом, тепловые движения ядер, которые управляют положением фотовозбужденного состояния внутри или вне зоны проводимости должны играть особенно важную роль по сравнению с другими хромофорами, такими как изоникитиновая кислота, чье состояние фотовозбуждения находится глубже внутри зоны проводимости TiO_2. Кинетическая энергия, которая присутствует в системе при конечной температуре, генерирует атомные колебания вокруг равновесной геометрии. Сравнивая энергию фотовозбуждения и плотность состояний TiO_2 при 50 и 350 К установлено, что структура TiO_2 меняется крайне незначительно при максимальной температуре, в то время как молекулы ализарина и водорода, которые находятся вблизи границы раздела перемещаются на значительное расстояние при температуре 350 К. Эти изменения в геометрии хромофора влияют на фотовозбужденное энергетическое состояние. Возбужденное состояние хромофора входит в полупроводниковую зону проводимости, создавая благоприятные условия для переноса электрона.

Фотовозбужденный электрон, который все еще находится на хромофоре, имеет большое время жизни, так как основные молекулярные состояния значительно ниже по энергии, в то время как триплетные состояния имеют отличную симметрию спина и связаны с фотовозбужденным синглетным состоянием через спин-орбитальное взаимодействие. Спин-орбитальное взаимодействие является слабым в случае чисто органических хромофоров и усиливается при наличии переходного металла [148–150]. Ситуация резко меняется при инжекции электрона. Сплошной спектр энергетических состояний в

зоне проводимости способствует быстрой релаксации энергии электронов, которая выделяется в виде тепла, возбуждая колебания в полупроводнике. Релаксация происходит по неадиабатическому механизму, так как включает в себя квантовые переходы между различными электронными состояниями [151]. Релаксация внутри зоны проводимости TiO_2 представлена на рисунке 1.13.

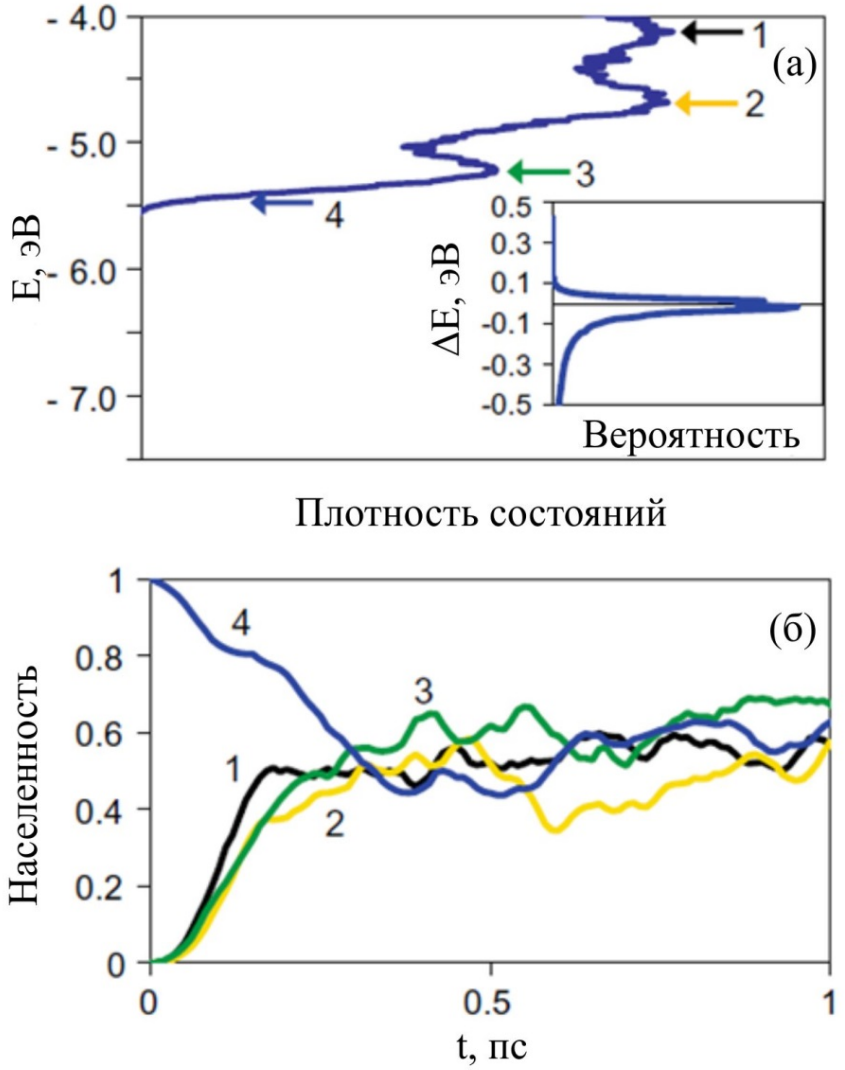

Рисунок 1.13 – Релаксация инжектированных электронов внутри зоны проводимости TiO_2 (а) плотность энергетических состояний TiO_2 в зависимости от энергии. Стрелками обозначены различные энергии инжекции. Вставка показывает распределение вероятностей для данного количества энергии, подлежащей обмену в течение одного электрон-фононного взаимодействия. (б) Заселенность зоны проводимости, как функция времени для четырех случаев инжекции электронов [141]

Рисунок 1.13а показывает плотность энергетических состояний в зоне проводимости TiO_2, стрелками обозначены четыре различные энергии инжекции электронов, для которых изучается релаксация. Стрелками 1-3 обозначены инжекции в три максимума плотности энергетических состояний TiO_2, в то время как четвертая стрелка соответствует краю зоны проводимости. Вставка на рисунке 1.13а показывает распределение вероятностей для квантового перехода в зависимости от разности энергий между начальным и конечным состояниями. Доминирующее количество переходов осуществляется с небольшими изменениями в энергии. Этот вывод согласуется, с тем фактом, что релаксация происходит через сплошной спектр зоны проводимости – без интервалов запрещенных значений энергии между состояниями. Вероятность перехода в энергию электронов значительно меньше, чем вероятность потери энергии, особенно для больших энергетических переходов. Это согласуется с равновесными состояниями, которые предусматривают переходы вверх по энергии, но с меньшей вероятностью, чем вероятность того же перехода вниз по энергии согласно распределению Больцмана [152].

На рисунке 1.13б представлена зависимость заселенности зоны проводимости TiO_2 от времени. Рассмотрены четыре различные энергии инжекции, в соответствии с рисунком 1.13а. Эти данные указывают на то, что движение заряда к краю зоны происходит приблизительно с одинаковой скоростью, независимо от энергии инжекции электронов. Различия между случаями 1-3 незначительны и находятся в пределах погрешности моделирования. В первом случае, при самой высокой энергии инжекции происходит более быстрая релаксация, так как плотность электронных состояний TiO_2 больше при высоких энергиях, а также электрон имеет несколько доступных каналов релаксации. Поскольку существует целый ряд состояний, близких по энергии у нижней границы зоны проводимости, релаксация создает квазиравновесный набор этих состояний. При моделировании квазиравновесное значение заселенности края зоны проводимости колеблется около 0,6. Тем не менее, это значение не несет никакого физического смысла и зависит от размера ячейки

моделирования. Время релаксации физически значимая величина. Моделирование авторами [141] показывает, что релаксация внутри зоны проводимости TiO_2 происходит за время равное 200 фс, что на порядок меньше, чем время инжекции и аналогично по временной шкале делокализации электрона в объеме.

Параллельно с процессом релаксации энергии, инжектированный электрон покидает поверхность полупроводника и уходит вглубь объема. Изначально, инжектированный электрон занимает довольно локализованное состояние на поверхности. Моделирование показало, что это состояние находится в пределах нескольких первых слоев полупроводника [153; 154], и один атом Ti может вносить свой вклад практически в 20% таких состояний [155; 156]. Дефекты поверхности могут создавать строго определенные локальные состояния. Инфракрасные измерения [157; 158] показывают, что уровень Ферми дефектных состояний довольно близок к минимуму зоны проводимости. Фотовозбужденный электрон, захваченный вблизи поверхности, обладает возможностью взаимодействовать и с хромофором и с электролитом, аннигилировать путем рекомбинации с положительным зарядом, не выполняя никакой полезной работы. Поэтому делокализация электрона в объеме полупроводника имеет решающее значение для большого количества применений.

Расчеты в [153] показали, что электрон покидает область поверхности и проникает в объем полупроводника за 100 фс. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными [159]. Перенос электрона от поверхности к объему происходит через последовательность неадиабатических электронных переходов, начиная с поверхностного состояния. Рисунок 1.14 демонстрирует эволюцию во времени пяти крупнейших заселенных уровней адиабатических состояний в системе ализарин-TiO_2.

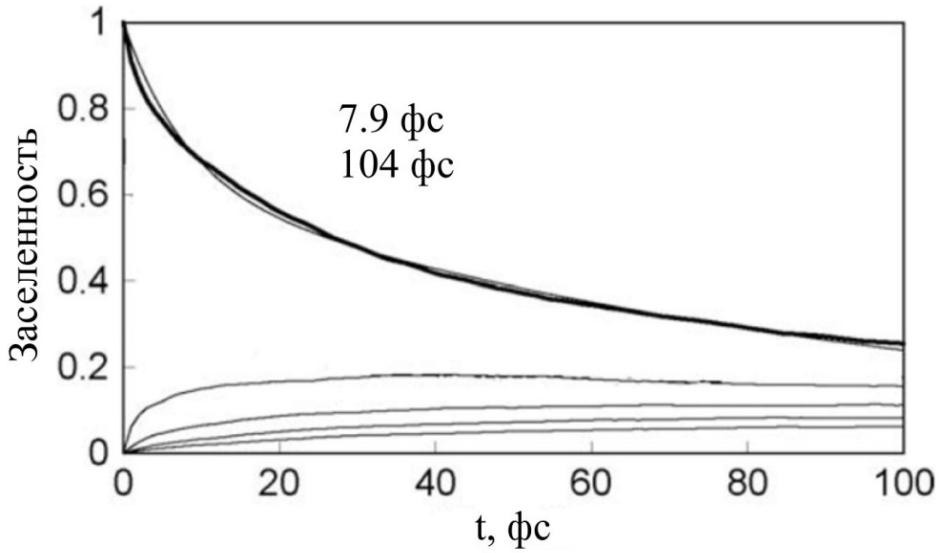

Рисунок 1.14 – Эволюция пяти крупнейших адиабатических состояний в системе ализарин-TiO_2. В двойной экспоненте составляющая 7.9 фс соответствует начальной инжекции электронов из фотовозбужденного состояния в состояние поверхности. Делокализация инжектируемого электрона из состояния поверхности в объем TiO_2 выражается компонентной приближения 104 фс [141].

Уменьшение заселенности фотовозбужденного состояния на рисунке 1.14 не может быть описано одно-экспоненциальным затуханием и, поэтому, приближается двойной экспонентой. Наиболее быстрая 7.9 фс экспоненциальная компонента имеет малую амплитуду и берет свое начало от неадиабатического вклада инжекции электрона. Компонента в 104 фс описывает неадиабатическую динамику, которая следует из сверхбыстрой инжекции электронов. В соответствии с экспериментальной шкалой времени [159], эта компонента описывает движение электронов от поверхностных энергетических состояний к объемным состояниям. Ни одна из других четырех заселенностей, представленных на рисунке 3, не достигает какой-либо значительной величины, что свидетельствует о том, что не существует каких-либо специальных объемных состояний, которые перетягивают электроны с поверхности. Как правило, процесс делокализации не является однородным в пространстве, а скорее демонстрирует приоритетные направления, которые зависят от симметрии фотовозбужденного состояния. Симметрия состояния хромофора определяет симметрию

первоначально заполненного состояния поверхности, которое, в свою очередь, определяет направление распространения электронов в объеме полупроводника [160].

1.4 Прямые методы изучения кинетики и динамики фотоиндуцированных процессов

Одним из основных методов исследования быстрых процессов является метод наносекундной импульсной спектроскопии. Метод предложен еще в конце сороковых годов прошлого столетия Джорджем Портером. В основу метода входит создание неравновесных условий в системе за счет импульса света в короткий промежуток времени. Джордж Портер получил в 1967 году Нобелевскую премию по химии за исследование сверхбыстрых химических реакций с использованием данного метода. Метод позволяет регистрировать образование короткоживущих возбужденных состояний (времена жизни от 1 до 10^{-12} с) нестабильных систем – молекул, радикалов, ион-радикалов, ионов, комплексов и т.д. В настоящее время наносекундная импульсная спектроскопия широко используется для исследования фотоиндуцированных процессов в жидкой, твердой и газовой средах.

Метод наносекундной импульсной спектроскопии может быть реализован двумя способами:

1. Регистрация кинетики промежуточного поглощения на выбранной длине волны. Полная спектральная и кинетическая информация о промежуточном состоянии выводится за счет измерения кинетики разностного поглощения на различных длинах волн.
2. Импульсная спектроскопия с регистрацией спектра промежуточного поглощения в заданный момент времени. Необходимая информация в данном случае содержится в наборе спектров промежуточного

поглощения с различной временной задержкой между возбуждающим и регистрирующим световыми импульсами.

Типичная схема экспериментальной установки для реализации наносекундной импульсной спектроскопии представлена на рисунке 1.15.

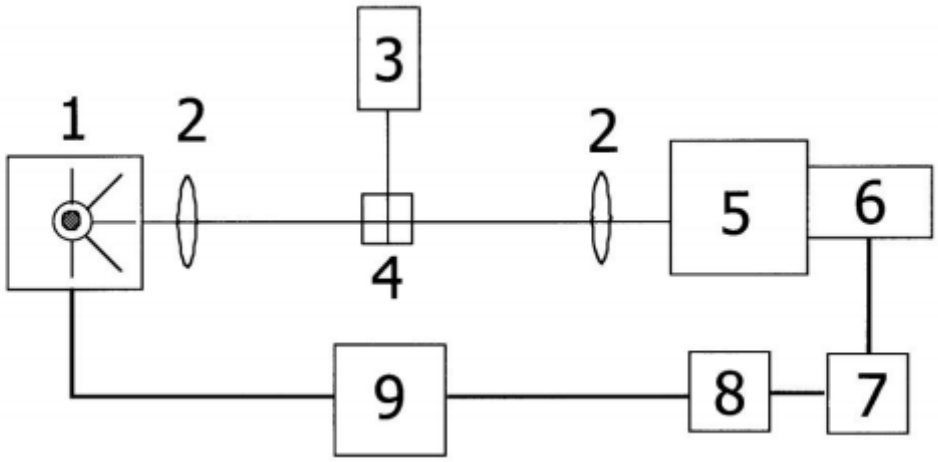

Рисунок 1.15 – Типичная схема установки для реализации наносекундной импульсной спектроскопии: 1 – зондирующая лампа, 2 – линза, 3 – лазер, 4 – кювета с образцом, 5 – монохроматор, 6 – фотоэлектронный умножитель, 7 – усилитель, 8 – аналого-цифровой преобразователь, 9 – компьютер.

Первоначальные установки по наносекундной импульсной спектроскопии были основаны на рубиновом лазере с длиной волны лазерного излучения 694 нм и длительностью импульсов 30 нс. Импульсные лазеры обеспечивают узкие спектральные линии с возможностью перестройки длины волны. Наибольшую популярность приобрел лазер на иттрий-алюминиевом гранате, легированном неодимом, (Nd:YAG - лазер) с основной гармоникой на 1064 нм, возможностью реализации второй (532 нм), третьей (355 нм) и четвертой (266 нм) гармоник, с длительностями импульсов порядка 10 нс и энергиями до 100 Дж.

В качестве источника зондирующего света в наносекундной лазерной спектроскопии обычно используются импульсные ксеноновые лампы, имеющие плоскую вершину в импульсе. Через лампу, работающую в нормальном режиме, пропускается импульс тока порядка 100-200 А и длительностью 1 мс. Во время прохода импульса за счет увеличения температуры дуги и смещения максимума

излучения в фиолетовую часть спектра, в лампе происходит увеличение интенсивности в видимой области спектра в 10-20 раз, а в ультрафиолетовой области в 50-100 раз.

Многие фотофизические и фотохимические процессы протекают значительно быстрее времени 1 – 10 нс, являющегося временным разрешением для наносекундной импульсной спектроскопии. Изучение подобных процессов требует использования спектроскопии с пико- и фемтосекундными световыми импульсами. Типичные экспериментальные методы изучения процессов в этом временном диапазоне основаны на использовании двух фемтосекундных импульсов по схеме «возбуждение-зондирование» (рисунок 1.16). Первый импульс (λ_1) создает волновой пакет в возбужденном электронном состоянии. Через некоторое время второй импульс (λ_2) зондирует произошедшие изменения.

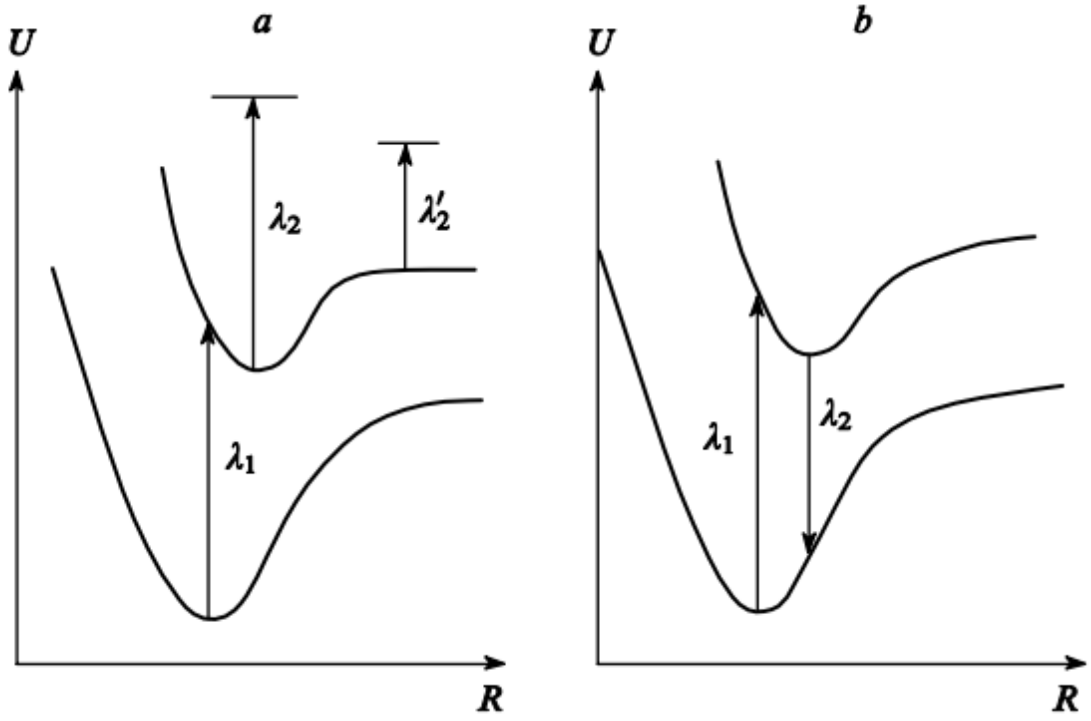

Рисунок 1.16 – простейшие схемы метода «возбуждение-зондирование» для изучения процессов в системах с дискретным спектром. U – потенциальная энергия, R – расстояние между ядрами, λ_1 – длина волны центра спектра возбуждающего импульса, λ_2 – длина волны центра спектра импульса, зондирующего динамику переходного состояния, λ_2' - длина волны центра спектра импульса, зондирующего продукты реакции.

После действия зондирующего импульса система с дискретным энергетическим спектром переходит в другое электронное состояние (вверх (рисунок 1.16а) либо вниз (рисунок 1.16б) по энергии). Благодаря этому переходу регистрируется отклик системы на действие возбуждающего и зондирующего импульсов в зависимости от временной задержки между ними. Схема «возбуждение-зондирование» позволяет детектировать как динамику движения атомов (длина волны λ_2), так и кинетику протекания процессов, например, образования продуктов (длина волны λ_2').

Типичная схема установки представлена на рисунке 1.17. Лазер (как правило, лазер на красителе или титан-сапфировый лазер), обычно накачиваемый непрерывным аргоновым или твердотельным лазером, генерирует последовательные фемтосекундные импульсы света. Увеличение энергии этих импульсов происходит в лазерном усилителе.

Усиленный импульс проходит через компенсатор дисперсии групповой скорости (на рисунке не указан) и затем делится на две части. Одну часть используют в качестве возбуждающего, а другую в качестве зондирующего импульса. Оба импульса проходят через устройства, с помощью которых можно менять параметры импульса (несущая чистота, чирп, длительность). Варьируемая временная задержка между возбуждающим и зондирующим импульсами обеспечивается линией временной оптической задержки, в которой изменяется длина оптического пути одного из импульсов. Возбуждающий и зондирующий импульсы фокусируются на исследуемом образце.

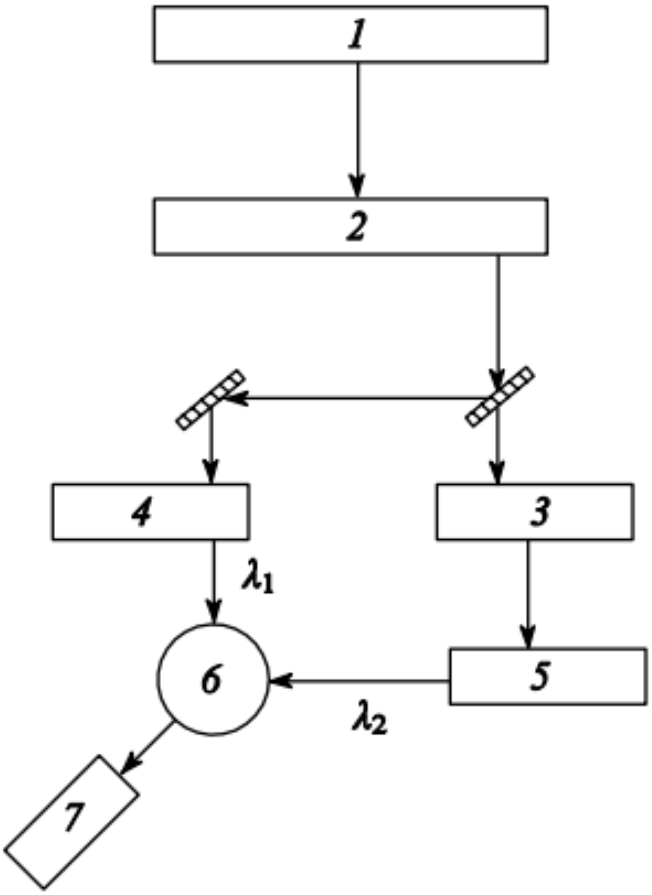

Рисунок 1.17 – Схема экспериментальной установки для реализации метода «возбуждение-зондирование». 1 – генератор фемтосекундных импульсов, 2 – оптический усилитель энергии импульса, 3,4 – устройства для изменения параметров фемтосекундных световых импульсов, 5-оптическая линия временной задержки между возбуждающим и зондирующим импульсами, 6 – исследуемая система, 7 – блок регистрации отклика системы на действие двух импульсов.

Регистрация отклика на действие двух импульсов в зависимости от временной задержки между ними осуществляется с помощью детектора. В качестве отклика регистрируют либо фотоиндуцированное поглощение [161; 162], либо флуоресценцию [163; 164], либо вынужденное излучение [165], либо многофотонную ионизацию [166] (часто с помощью методов времяпролетной масс-спектрометрии [167; 168]), либо поворот плоскости поляризации [169] и т.д.

Следует отметить, что высокая интенсивность фемтосекундных импульсов позволяет использовать все развитые к настоящему времени методы нелинейной

спектроскопии, в которых применяют несколько импульсов [170; 171]. Особенно следует выделить методы, в которых второй импульс фокусируют на мишень, чтобы получить и использовать для зондирования ультракороткие импульсы суперконтинуума [172; 173], электронов [174; 175] и рентгеновского излучения [176; 177].

Импульсы суперконтинуума наиболее эффективно используют при исследовании растворов. Для первичных процессов в растворах характерны широкие спектры поглощения реагентов, промежуточных состояний и продуктов. Эти спектры накладываются друг на друга, что существенно затрудняет интерпретацию экспериментальных данных, полученных на определенной длине волны. Для выделения временной эволюции промежуточных состояний более информативен подход, в соответствии с которым регистрируют временную эволюцию широкого спектра фотоиндуцированного поглощения. Для этого требуется сверхкороткий импульс, излучающий свет в широкой спектральной области. Источником такого импульса и является суперконтинуум, спектр которого может перекрывать весь видимый диапазон. Описание методов с использованием данного подхода приведено, например, в работах [172; 173].

Сверхкороткие импульсы электронов и рентгеновского излучения также используют как зондирующие. В этом случае детектируют дифракцию электронов или рентгеновского излучения после отражения от исследуемого образца. Регистрируя дифракционные картины электронов или рентгеновских лучей в различные моменты времени после действия возбуждающего импульса света, можно получать информацию о структуре промежуточных состояний и динамике структурных изменений. Методы, основанные на дифракции электронов, реализуются только для газовой среды, а основанные на дифракции рентгеновских лучей – позволяют исследовать и конденсированные среды. Например, авторы статьи [175] использовали дифракцию электронов для определения структуры промежуточной частицы. Дифракцию рентгеновских лучей пока используют для детектирования динамики структурных изменений в отсутствие химической реакции. Так в работе [177] изучена временная эволюция

расположения атомов кадмия в пленках органических соединений после их нагрева с помощью фемтосекундных световых импульсов.

Таким образом, методы импульсной лазерной спектроскопии в настоящее время являются безальтернативными прямыми методами исследования фотоиндуцированных физических и химических процессов в широком временном диапазоне (от десятков фемтосекунд до единиц секунд). При этом возможно исследование и кинетики и динамики этих процессов.

1.5 Термодиффузионная модель описания миграции элементов под воздействием фемтосекундных лазерных импульсов

Процессы термической диффузии – эффект Соре – достаточно ярко проявляются в случае газов и несколько хуже в случае жидкости. Что касается стекол и стеклообразующих расплавов, термическая диффузия компонентов исследована крайне незначительно. Как правило, это связано с экспериментальными сложностями: для расплавов – высокими температурами и конвекционными процессами в них, осложняющими анализ разделения диффундирующих компонентов и получения удовлетворительного и хорошо воспроизводимого концентрационного профиля; для твердых стекол – весьма капризного (в случае значительного температурного градиента у противоположных концов образца) материала – механическое разрушение (растрескивание), длительное проведение эксперимента и, в некоторых случаях, возможная кристаллизация. Удовлетворительные результаты получены для силикатных расплавов [178–180] и силикатных твердых стекол. Работ по термической диффузии в фосфатных стеклах не обнаружено. Несколько лучше обстоит дело в случае термодиффузии подвижных элементов структуры стекол различного состава под воздействием фемтосекундных лазерных импульсов.

В основе термодиффузионной лазерно-индуцированной модели лежат следующие начальные условия:

1) в результате взаимодействия лазерного импульса с матрицей стекла в фокальной области происходит неоднородный нагрев от центра к краям;
2) температура в центре фокального пятна выше температуры размягчения стекла и имеет гауссово пространственное распределение;
3) после того, как воздействие лазерным импульсом закончилось, происходит пространственно-временная эволюция температурного распределения *T(t, x, y, z)*;
4) поскольку температура в фокальной области выше температуры размягчения стекла, возникает диффузия элементов;
5) должен выполнятся принцип электронейтральности во всех локальных объемах матрицы стекла;
6) скорость диффузии элементов зависит от температурного градиента и прекращается, когда максимальная температура в фокальной области становится меньше температуры размягчения, таким образом, происходит локальное изменение состава стекла.

Временная зависимость распределения температуры *T(t, x, y, z)* в объеме стекла под воздействием лазерных импульсов, используемая в модели термодиффузии, описывается выражением [181]:

$$\frac{\partial T(t,x,y,z)}{\partial t} = \nabla[D_{th}\nabla T(t,x,y,z)] + \frac{1}{\rho C_p}\frac{\partial Q(t,x,y,z)}{\partial t}, \quad (1.8)$$

где t – время после возбуждения стекла первым импульсом, (x, y, z) – декартова система координат, D_{th}, ρ и C_p – температурный коэффициент диффузии, плотность и теплоемкость материала соответственно. Второе слагаемое, которое содержит производную плотности генерируемого количества теплоты Q(t, x, y, z), соответствует температурному росту при фотовозбуждении. При возбуждении электронной подсистемы стекла лазерными импульсами с частотой повторения $1/t_L$, нагрев осуществляется за временной промежуток t_L. Поскольку за начальные условия принимается гауссово распределение температуры в области

воздействия лазерным излучением, то производная по времени генерируемого тепла описывается следующим выражением [182]:

$$\frac{\partial Q(t,\boldsymbol{r})}{\partial t} = \sum_{n=0}^{N-1} Q_0 \delta(t - nt_L) \exp\left[-\frac{r^2}{(w_{th}/2)^2} - \frac{z^2}{(l_z/2)^2}\right], \quad (1.9)$$

где Q_0 – максимальное количество теплоты в фокальной области при однократном фотовозбуждении, $\delta(t)$ – дельта функция Дирака, $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ – радиальное расстояние от оси лазерного луча, z – координата вдоль оси лазерного луча, w_{th} и l_z ширина распределения в радиальном направлении и в направлении распространения луча соответственно. Поскольку рост температуры под воздействием фемтосекундных лазерных импульсов происходит намного быстрее, чем термодиффузия [183], увеличение температуры за счет увеличения количества теплоты можно описать дельта функцией.

Поскольку выражение (1.8) является линейным дифференциальным уравнением, температурное распределение после N импульсов рассматривается как сумма распределений, полученных в результате однократного фотовозбуждения:

$$T(t,x,y,z) = \sum_{n=0}^{N-1} \Delta T_1(t - n\Delta t_L, x, y, z) + T_a, \quad (1.10)$$

где $\Delta T_1(t,x,y,z)$ – изменение температуры в пространстве и времени после однократного фотовозбуждения. Решение уравнения (1.8) имеет следующий вид [182]:

$$\Delta T_1(t',x,y,z) = \Delta T_0 \frac{(w_{th}/2)^2}{(w_{th}/2)^2 + 4D_{th}t'} \left[\frac{(l_z/2)^2}{(l_z/2)^2 + 4D_{th}t'}\right]^{1/2} \exp\left[-\frac{r^2}{(w_{th}/2)^2 + 4D_{th}t'} - \frac{z^2}{(l_z/2)^2 + 4D_{th}t'}\right], \quad (1.11)$$

где $\Delta T_0 = Q_0/\rho C_p$ – максимальный температурный рост, достигаемый в фокальной области воздействия одним лазерным импульсом.

Принимая в первом приближении сферическую симметрию фокального пятна в области лазерного воздействия, и малую длительность лазерных импульсов по сравнению с периодом их следования (в этом случае длительность импульсов описывается δ-функций), то распределение температуры можно описать следующим выражением:

$$T(r,t) = T_0 + \frac{\alpha P_0 t_0 w}{8c\rho\left[\frac{\kappa}{c\rho}(t-\tau_0)+\frac{w^2}{4}\right]^{3/2}} \exp\left[-\frac{r^2}{4\left(\frac{\kappa}{c\rho}(t-\tau_0)+\frac{w^2}{4}\right)}\right], \qquad (1.12)$$

где c – удельная теплоемкость, ρ – плотность, k – теплопроводность, α - коэффициент поглощения стекла на длине волны фемтосекундного лазерного излучения, P_0 - средняя мощность лазерного излучения, t_0 - период следования лазерных импульсов, w – радиус фокальной области, τ_0 - длительность лазерных импульсов.

Необходимость соблюдения принципа электронейтральности при диффузии отдельных заряженных компонентов структуры стекла и существенное усложнение модели термической диффузии в этой связи, требуют для описания этого процесса введения некоторых (достаточно серьезных) допущений: в частности, диффузия отдельных ионов (атомов) рассматривается как диффузия соответствующих оксидов. Примером применения модели термодиффузии является работа [184], в которой исследуются силикатные системы CaO-Al_2O_3-SiO_2. Авторами экспериментально определены коэффициенты самодиффузии Ca, Al и Si как соответствующие значениям коэффициентов самодиффузии для CaO, Al_2O_3 SiO_2. При этом не принимаются во внимание конвекционные потоки, вызванные пространственной неоднородностью плотности под действием гравитационного поля, и диффузионная плотность потока в условиях температурного градиента определяется как [185]:

$$J_1 = -D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} - \frac{D_1 Q_1 C_1}{RT^2}\frac{\partial T}{\partial x} + C_1 \nu, \qquad (1.13)$$

$$J_2 = -D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} - \frac{D_2 Q_2 C_2}{RT^2}\frac{\partial T}{\partial x} + C_2 \nu, \qquad (1.14)$$

где индексы 1 и 2 обозначают диффузию компонентов CaO и SiO_2 соответственно. D_i – коэффициент самодиффузии, C_i – молярная концентрация, Q_i – перенесенная теплота, R – газовая постоянная (8.3145 Дж $К^{-1}$ $мол^{-1}$), ν –скорость потока центра масс, возникающая благодаря разности в скорости диффузии между двумя различными компонентами, T – температура. В уравнениях первый член слагаемого – вклад в диффузию за счет концентрационного градиента,

второй – за счет температурного градиента и третий – за счет движения центра масс. При этом постулируется условие сохранения молярного объема [185]:

$$\Omega_1 J_1 + \Omega_2 J_2 = 0, \quad (1.15)$$

где Ω_i – парциальный молярный объем. Основываясь на определениях Ω_i и C_i, можно написать выражение:

$$\Omega_1 C_1 + \Omega_2 C_2 = 1. \quad (1.16)$$

Таким образом, выражение для изменения молярной концентрации имеет следующий вид:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = -\frac{\partial J_1}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left[\{(1-\Omega_1 C_1)D_1 + \Omega_1 C_1 D_2\}\frac{\partial C_1}{\partial x}\right] - \frac{\partial}{\partial x}\left[C_1(1-\Omega_1 C_1)\frac{D_2 Q_2 - D_1 Q_1}{RT^2}\frac{\partial T}{\partial x}\right]. \quad (1.17)$$

Температурная зависимость коэффициента самодиффузии описывается уравнением аррениусовского типа:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (1.18)$$

где E_a – энергия активации диффузии.

Хорошее качественное соответствие модельного пространственного распределения компонентов стекла (Рисунок 1.18 д, е, ж), построенного с использованием модели термодиффузии, экспериментальным данным (Рисунок 1.18 а, б, в) представлено авторами работы [186].

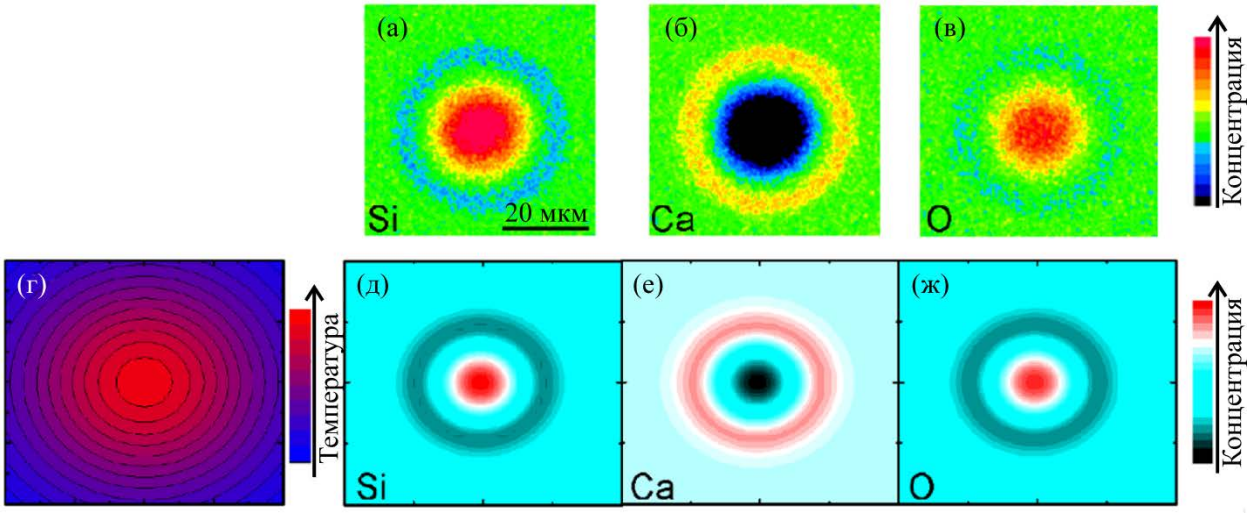

Рисунок 1.18 – Сравнение распределения элементов, полученные экспериментально (а, б, в) и в результате модельного представления (д, е, ж) в условиях градиента температуры (г) [186].

В качестве начальных условий использовался температурный градиент (Рисунок 1.18 г), который может быть создан при воздействии лазерным излучением в объеме стекла. Как видно из рисунка 1.18, происходит разнонаправленная диффузия различных элементов в условиях температурного градиента с гауссовым распределением температуры относительно центра фокального пятна возбуждающего лазерного излучения.

Глава 2 Основные экспериментальные методы и методики

Лазерно-индуцированная миграция электронов в системах с дискретным и зонным спектром может проходить по одному из трех путей (рисунок 2.1): внутримолекулярный перенос связанных электронов через возбужденные электронные состояния; внутримолекулярный прямой процесс переноса связанных электронов при поглощении фотона; миграция свободных электронов в объеме неупорядоченной полимерной матрицы, обусловленная локальной фотоионизацией. Методы лазерной спектроскопии позволяют исследовать процессы, обусловленные миграцией электронов, с временным разрешением и, тем самым, позволяют получать фундаментальные знания, необходимые для понимания механизмов этих процессов.

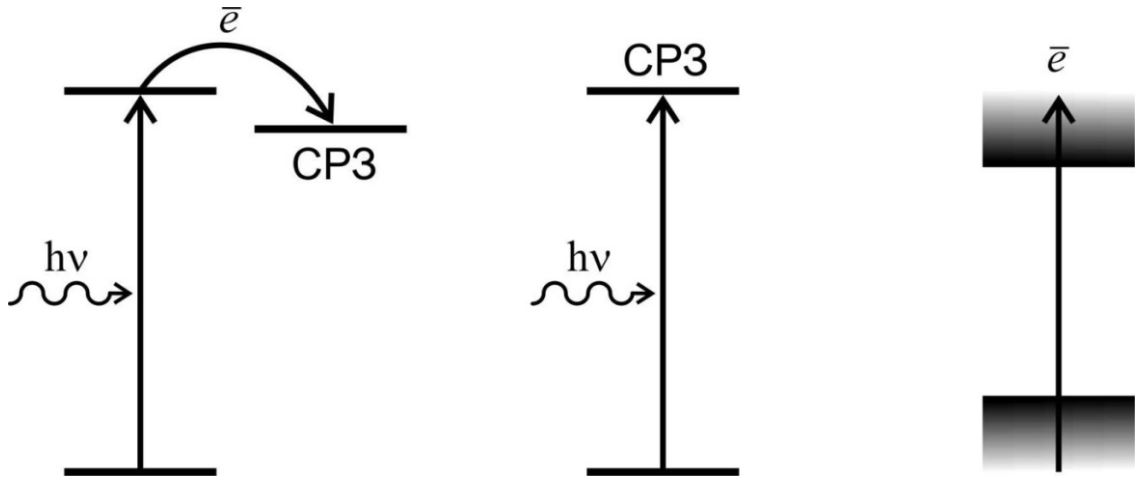

Рисунок 2.1 – Варианты лазерно-индуцированной миграции электронов в системах с дискретным и зонным спектрами.

Основными экспериментальными методами исследования в работе являются спектральные методы, включая стационарные и с временным разрешением. Динамика и кинетика процессов, обусловленных лазерным возбуждением электронов в физических системах с дискретным и зонным спектром, исследовались методами наносекундной и фемтосекундной лазерной спектроскопии. В зависимости от наблюдаемых процессов в качестве полезного

сигнала в лазерных методах использовались разностные спектры поглощения, люминесценция или генерация второй гармоники.

2.1 Наносекундная импульсная лазерная спектроскопия

В основе наносекундной импульсной лазерной спектроскопии лежит использование лазерных импульсов в качестве возбуждения электронов физической системы, длительность которых должна быть меньше времени протекания наблюдаемого процесса. Временное разрешение при этом обеспечивается скоростью отработки оптических сигналов приемниками и электрической системы регистрации и обработки. В данной работе наносекундная импульсная спектроскопия использовалась для измерения разностных спектров поглощения, кинетики разностного поглощения и люминесценции.

На рисунке 2.2 представлена блок-схема используемой в диссертационной работе экспериментальной установки наносекундной импульсной лазерной спектроскопии. Возбуждение электронов в физических системах с дискретным энергетическим спектром осуществлялось интенсивными лазерными импульсами перестраиваемого по длине волны лазера Solar TII CF131A (энергия в импульсе E = 2 мДж, длительность импульса τ = 10 нс). В качестве зондирующего излучения использовалась ксеноновая лампа в непрерывном режиме излучения (150 Вт). Свет от лампы (1) при помощи коллиматора (2) направляется на входную щель монохроматора (3) Standa MSA-130. Монохроматор (3) выделяет требуемую длину волны зондирующего излучения. Возбуждающее и зондирующее излучения направляются в исследуемый образец (6) (например, раствор исследуемых молекул в проточной кварцевой кювете с оптической длиной пути 1 см). После прохождения через образец, зондирующее излучение направляется в двойной монохроматор (10) Standa MSA-130. Монохроматор (10) выделяет ту же длину волны, что и монохроматор (3) и позволяет избавиться от рассеянного лазерного излучения и сигнала люминесценции при ее наличии. Зондирующее

излучение как во время прохождения импульса возбуждающего излучения, так и в предшествующие и последующие моменты времени, регистрируется фотоэлектронным умножителем (ФЭУ) (11) Hamamatsu H9305-03 (для видимого диапазона) или Hamamatsu H10330A-75 (для ближнего ИК диапазона), преобразующим интенсивность света в электрический сигнал, который затем отображается на экране осциллографа Agilent DSO7054B (12).

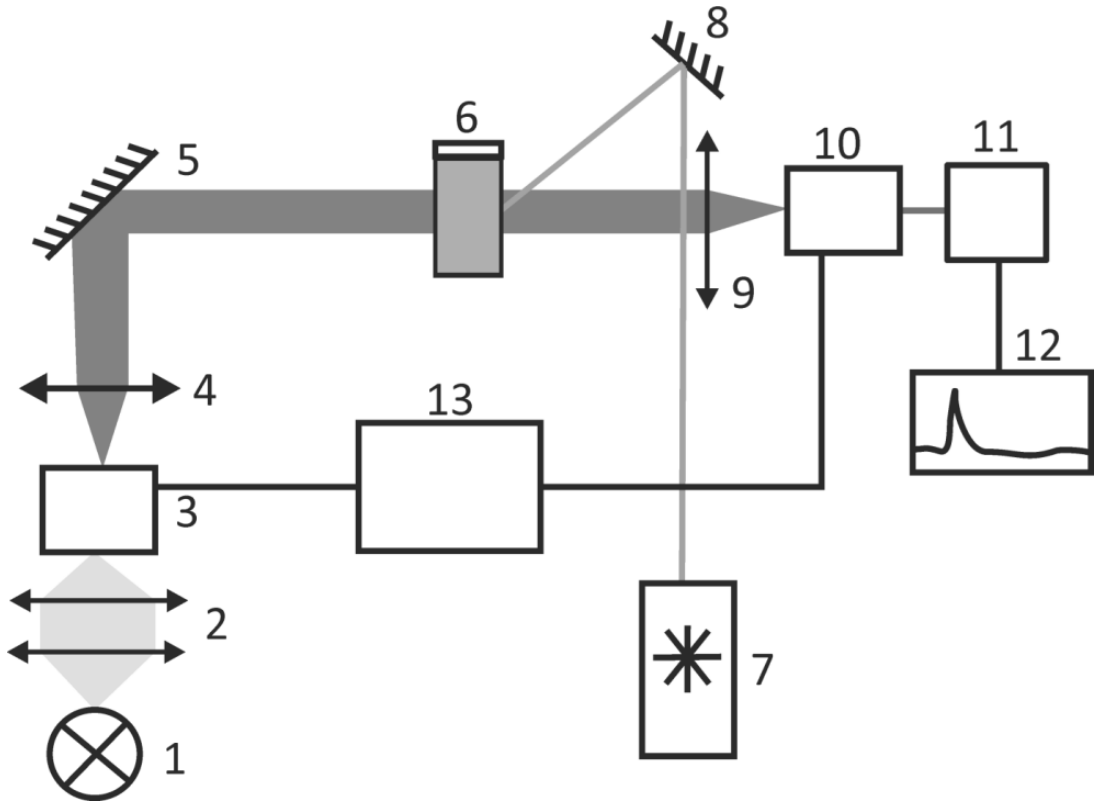

Рисунок 2.2 – Блок-схема экспериментальной установки для наносекундной импульсной спектроскопии:1 – ксеноновая лампа; 2 – коллиматор; 3 – монохроматор; 4 – оптическая линза; 5 – зеркало; 6 – проточная кювета; 7 – импульсный перестраиваемый титан-сапфировый лазер CF131; 8 – зеркало; 9 – оптическая линза; 10 – монохроматор; 11 – ФЭУ; 12 – осциллограф; 13 – персональный компьютер.

Разностные спектры поглощения определялись как разность между значениями оптической плотности $A_{\text{возб}}$ после лазерного импульсного возбуждения и в стационарных условиях $A_{\text{стац}}$ на выделенной длине волны:

$$\Delta A = A_{\text{возб}} - A_{\text{стац}} = \log(I_0/I_{\text{возб}}) - \log\left(I_0/I_{\text{стац}}\right) = \log(I_{\text{стац}}/I_{\text{возб}}), \quad (2.1)$$

где I_0 – интенсивность зондирующего света, падающего на образец; $I_{\text{стац}}$ – интенсивность зондирующего света, прошедшего через образец, в отсутствие импульсной лазерной накачки; $I_{\text{возб}}$ – интенсивность зондирующего света, прошедшего через образец, после возбуждения образца лазерным импульсом.

Измерение кинетических кривых разностного поглощения в системах с дискретным энергетическим спектром проводились в диапазоне длин волн 300-1200 нм. Кинетические кривые использовались для построения разностных спектров поглощения при различных временных задержках. Данные цифрового осциллографа (с усреднением по 6000 осциллограммам) анализировались с помощью программного обеспечения Origin 9.0. Все измерения проводились при температуре 22 ± 2 °C.

2.2 Фемтосекундная импульсная лазерная спектроскопия

Для изучения сверхбыстрой динамики взаимодействия возбужденной электронной подсистемы с фононами и магнонами использовалась методика генерации второй гармоники (ГВГ) на поверхности пленок. На рисунке 2.3 представлена схема экспериментальной установки.

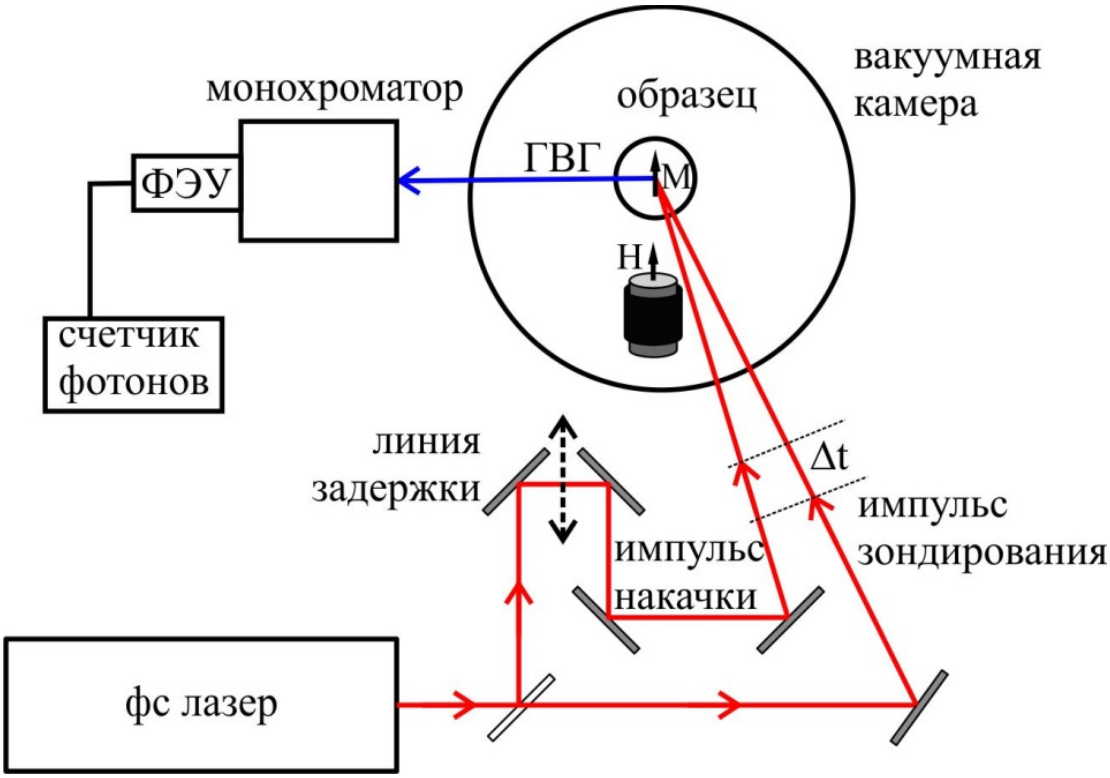

Рисунок 2.3 – Схема экспериментальной установки для изучения сверхбыстрой динамики взаимодействия возбужденной электронной подсистемы с фононами и магнонами.

Поверхностная чувствительность ГВГ в твердом теле с инверсной симметрией возникает из фундаментального запрета в дипольном приближении на генерацию в объеме. Интенсивность второй гармоники, сгенерированной на магнитной поверхности, включает в себя вклад от четного $\vec{E}_{even}$ и нечетного $\vec{E}_{odd}$ полей [187], которые в первом приближении независимы и пропорциональны намагниченности M:

$$\vec{E}(2\omega) = \vec{E}_{even}(2\omega) + \vec{E}_{odd}(2\omega) = \vec{\beta} + \vec{\alpha} M \qquad (2.2)$$

Экспериментально определено, что $\left|\vec{E}_{even}\right| \gg \left|\vec{E}_{odd}\right|$ [187], тогда в этом приближении интенсивность второй гармоники будет пропорциональна следующему выражению:

$$I(2\omega) \propto \left|\vec{E}_{even}(2\omega) + \vec{E}_{odd}(2\omega)\right|^2 \approx \left|\vec{\beta}\right|^2 + 2\vec{\alpha}\vec{\beta}M = kM + c \qquad (2.3)$$

Выражение (2.3) описывается так называемым нелинейным магнито-оптическим эффектом Керра и показывает, что метод ГВГ позволяет исследовать

намагниченность поверхности. В условиях насыщенного магнитного поля интенсивность второй гармоники может быть описана следующим образом:

$$I^{\uparrow\downarrow}(2\omega) \propto E^2_{even}(2\omega) + E^2_{odd}(2\omega) \pm 2E_{even}(2\omega)E_{odd}(2\omega)\cos\varphi \quad (2.4)$$

Здесь стрелками обозначены взаимно противоположные направления магнитного поля, φ – сдвиг фазы между «четной» и «нечетной» компонентами поля второй гармоники. При измерении генерации второй гармоники с временным разрешением для возбуждения электронной подсистемы используются фемтосекундные лазерные импульсы «накачки». Исследуемый сигнал второй гармоники генерируется от импульсов «зондирования», обладающих существенно меньшей энергией, чем импульсы накачки, и строится зависимость сигнала ВГ от временной задержки между импульсами «накачки» и «зондирования». Для описания индуцированных импульсами «накачки» изменений в сигнале ГВГ используется выражение:

$$D^{\pm}(t) = \frac{I^{\uparrow}(t) \pm I^{\downarrow}(t)}{I_0^{\uparrow} \pm I_0^{\downarrow}} \quad (2.5)$$

где $I_0^{\uparrow\downarrow}$ - интенсивность, измеряемая в отсутствие импульса «накачки». При энергии фотонов используемого фемтосекундного лазера 1.52 эВ значение сдвига фазы φ не превышает 15^0 и, таким образом, лазерно-индуцированные изменения φ оказывают незначительное влияние в выражении (2.4). Поскольку $E^2_{odd} \ll E^2_{even}$ и $\cos(\varphi) \approx 1$, можно разделить вклад индуцированных импульсом «накачки» изменений «четного» $\Delta_{even}(t)$ и «нечетного» $\Delta_{odd}(t)$ компонентов соответственно:

$$\Delta_{even}(t) = \sqrt{D^+(t)} - 1 \approx \frac{E_{even}(t) - E^0_{even}}{E^0_{even}} \quad (2.6)$$

и

$$\Delta_{odd}(t) = \frac{D^-(t)}{\sqrt{D^+(t)}} - 1 \approx \frac{E_{odd}(t) - E^0_{odd}}{E^0_{odd}} \approx \frac{M(t) - M_0}{M_0}, \quad (2.7)$$

где E^0_{even}, E^0_{odd} и M_0 – компоненты оптического поля ГВГ и намагниченности в отсутствие возбуждения электронной подсистемы. Таким образом, значения $\Delta_{even}(t)$ и $\Delta_{odd}(t)$ позволяют экспериментально определить динамику взаимодействия возбужденной электронной подсистемы с фононами и магнонами

соответственно. Схема измерения ГВГ с временным разрешением представлена на рисунке 2.4.

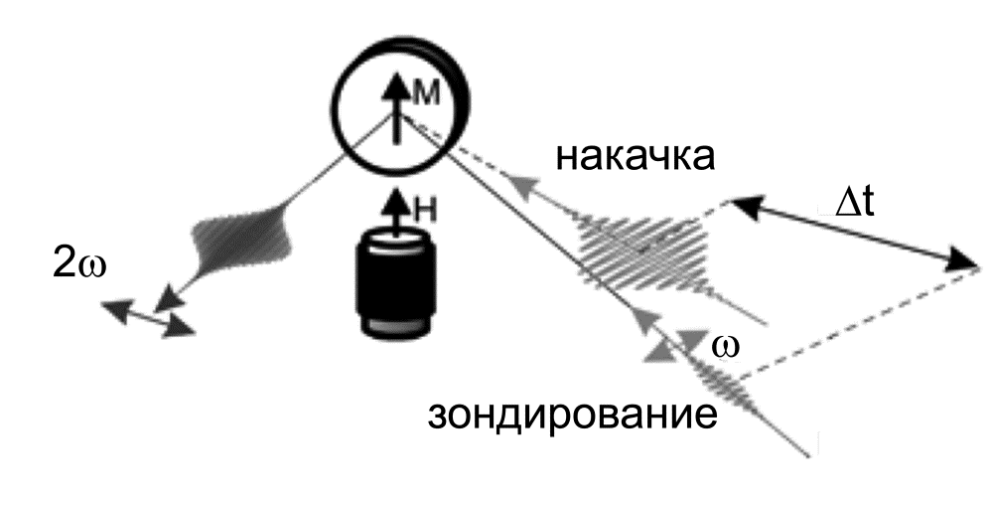

Рисунок 2.4 – Схема эксперимента по измерению «четной» и «нечетной» компонент ГВГ с временным разрешением при направлении магнитного поля, перпендикулярном поляризации лазерных импульсов.

2.3 Фемтосекундный лазерный комплекс для возбуждения электронов в системах с зонным спектром

Для нелинейного оптического возбуждения электронной подсистемы в физических системах с зонным энергетическим спектром использовался комплекс на базе фемтосекундного лазера. На рисунке 2.5 представлена блок-схема фемтосекундного лазерного комплекса. Длительность лазерных импульсов 50 фс, длина волны 800 нм, выходная мощность 1.2 Вт, частота следования импульсов 11 МГц, спектральная ширина излучения 35 нм, энергия в импульсе 110 нДж [188].

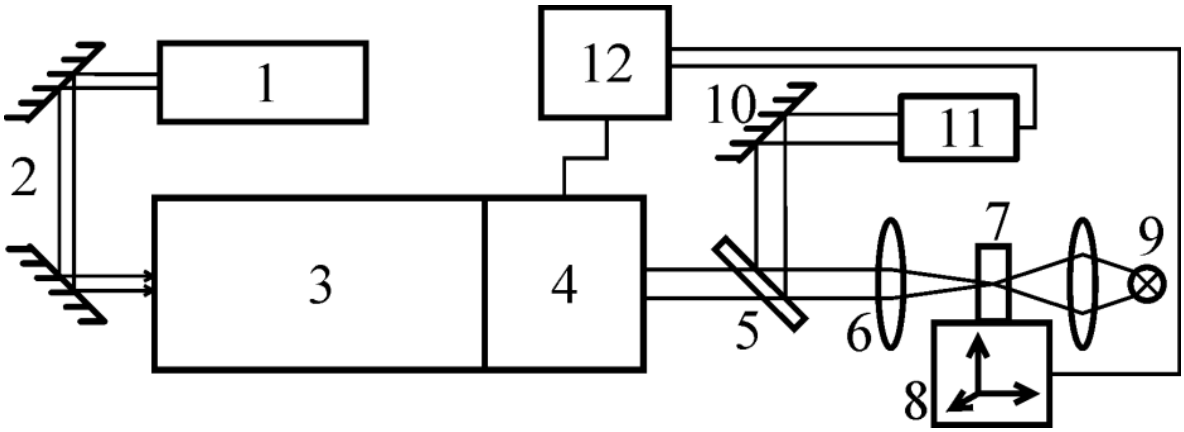

Рисунок 2.5 – Блок-схема фемтосекундного лазерного комплекса для локальной модификации твердотельных образцов. 1- лазер накачки, 2 – система зеркал, 3 – фемтосекундный лазер, 4 – дампер резонатора, 5 – светоделительная пластина, 6 – микрообъектив, 7 – образец, 8 – трехкоординатный моторизованный линейный транслятор, 9 – осветитель, 10 – зеркало, 11 – камера видеонаблюдения, 12 – персональный компьютер.

Импульсное излучение фемтосекундного лазера (3) фокусировалось в объеме стекла (7) при помощи микрообъектива (6). При необходимости сканирования фокальной областью лазерного излучения в объеме стекла использовался трехкоординатный моторизованный транслятор (8). Наблюдение за изменениями, происходящими в фокальной области, производилось при помощи камеры видеонаблюдения (11) и осветителя (9).

2.4 Спектрофотометрия

Спектры поглощения исследуемых образцов в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах измерялись при помощи двухлучевого спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 1050. Спектральный диапазон измерения от 175 до 3300 нм, спектральное разрешение 0.05 нм. Динамический диапазон измеряемой оптической плотности 0.0001 – 8.

2.5 Спектрофлуориметрия

Спектры люминесценции измерялись при помощи спектрофлуориметра Horiba Fluorolog-3 . Спектрофлуориметр представляет собой модульную систему с ксеноновой лампой мощностью излучения 450 Вт в качестве источника возбуждения люминесценции.

Параметры монохроматоров возбуждения и регистрации люминесценции:

- двойной монохроматор по схеме Черни-Тернера с плоской дифракционной решеткой с углом блеска, оптимизированным для ультрафиолетовой области (330 нм);
- фокусировка сохраняется для длин волн в диапазоне 200 – 950 нм;
- полоса пропускания в диапазоне от 0 до 30 нм;
- точность установки длины волны – 0.5 нм.

Измерение спектров люминесценции и возбуждения люминесценции в физических систем с дискретным и зонным энергетическими спектрами проводилось в спектральном диапазоне от 250 до 850 нм с шагом 1 нм. Время накопления сигнала в каждой точке спектра составляло 0.1 с.

2.6 Инфракрасная спектроскопия поглощения

Спектры поглощения исследуемых образцов в ИК диапазоне измерялись при помощи Фурье-спектрометра Thermo Scientific Nicolet 8700. Измерения проводились в спектральном диапазоне от 11000 до 350 $см^{-1}$, с разрешением 0.1 $см^{-1}$. Для измерения ИК спектров использовалась приставка Smart iTR, реализующая метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). В качестве рабочего кристалла для НПВО в приставке используется пластина алмаза, приклеенного на ZnSe.

2.7 Электронная микроскопия

Микрофотографии с фазовым контрастом для локально модифицированных областей в объеме фосфатных стекол регистрировались с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss Merlin, оснащенного спектрометром энергетической дисперсии Oxford Instruments INCAx-act.
Основные характеристики микроскопа:

- пространственное разрешение при ускоряющем напряжении 15 кВ: 0.8 нм;
- диапазон токов пучка: 10 пА – 300 нА;
- чувствительность рентгеновского детектора по элементному составу не менее 5 %;
- чувствительность рентгеновского детектора к концентрации: 0,1%;
- спектрометр комбинирован с детектором дифракции обратно-рассеянных электронов (EBSD).

2.8 Комбинационное рассеяние света

Исследование структурных особенностей физических систем с зонным энергетическим спектром, в том числе в области, модифицированной фемтосекундным лазерным излучением, проводилось методом спектроскопии комбинационного рассеяния света при помощи спектрометра Bruker Senterra. Спектральный диапазон измерения от 80 до 4500 $см^{-1}$, спектральное разрешение 3-5 $см^{-1}$, пространственное разрешение 1 мкм при использовании x100 кратного микрообъектива, конфокальное разрешение 2 мкм (спектрометр построен на базе конфокального микроскопа с использованием безимерсионных микрообъективов с кратностью увеличения x4, x10, x20, x50 и x100). Длины волн штатных источников лазерного излучения 488, 532 и 785 нм. Картирование спектров КРС в поперечном сечении локальных модифицированных областей проводилось при

помощи штатного моторизованного предметного столика (точность перемещения 0.1 мкм).

2.9 Оптическая микроскопия

Для получения оптических микрофотографий локально модифицированных областей в объеме фосфатных стекол использовался оптический микроскоп Olympus BX-51.

Микроскоп оснащен набором микрообъективов:

- увеличение 5 крат, рабочая дистанция 12 мм, числовая апертура 0.15;
- увеличение 10 крат, рабочая дистанция 6.5 мм, числовая апертура 0.30;
- увеличение 20 крат, рабочая дистанция 3 мм, числовая апертура 0.45;
- увеличение 50 крат, рабочая дистанция 1 мм, числовая апертура 0.80;
- увеличение 100 крат, рабочая дистанция 1 мм, числовая апертура 0.90.

Электронная регистрация микрофотографий осуществлялась при помощи цветной цифровой видеокамеры с матрицей размером 2080x1544 пикселей.

Глава 3 Лазерно-индуцированный перенос электронов в донорно-акцепторных системах порфирин-фуллерен

Системы порфирин-фуллерен известны, как материалы с ярко выраженными донорно-акцепторными свойствами и широко исследуются для создания различных фотовольтаических устройств. В данных системах порфирин используется в качестве фотосенсибилизатора и донора электронов, а фуллерен – акцептора электронов. Процесс переноса электрона может быть как межмолекулярным, когда порфирин и фуллерен не объединены друг с другом ни ковалентными, ни супрамолекулярными связями, так и внутримолекулярным в случае вхождения их в качестве компонентов молекулы. Межмолекулярный процесс переноса электрона, как правило, может быть реализован в растворах в результате столкновительных процессов, однако использование растворов в качестве фотовольтаических элементов не эффективно и основные усилия исследователей в настоящее время направлены на разработку и изучение систем, в которых может быть реализован внутримолекулярный процесс разделения зарядов. Одной из наиболее важных характеристик разрабатываемых систем является время жизни состояния с разделенными зарядами, поскольку для устройств фотовольтаики оно не должно быть менее 1 мкс. Время жизни состояния с разделенными зарядами определяется константой скорости рекомбинации электронов (процесс обратного переноса электрона) и зависит от пространственного разделения донора и акцептора (в данном случае - порфирина и фуллерена) [189; 190], взаимной относительной ориентации хромофоров, [191; 192], природы молекулярных мостиков, связывающих донора и акцептора в системе [193; 194], состава ядра и лигандного окружения фотосенсибилизатора [195; 196]. В данной главе исследуется процесс разделения зарядов в осесимметричных донорно-акцепторных системах порфирин-фуллерен и влияние заместителей тетрафенилпорфирина на электронно-возбужденные состояния системы.

Осесимметричные системы порфирин-фуллерен представляют собой донорно-акцепторные пары, в которых порфирин выступает в роли фотосенсибилизатора и донора электрона, а фуллерен – акцептора электрона. В результате внутримолекулярного процесса переноса электрона возможно образование состояния с разделенными зарядами. Системы, время жизни в состоянии с разделенными зарядами которых лежит в микросекундном диапазоне, рассматриваются в качестве перспективных для создания элементов солнечной энергетики [197–199].

Осесимметричные донорно-акцепторные системы порфирин-фуллерен с различными заместителями синтезированы на кафедре органической химии СПбГУ (проф. Хлебников А.Ф., Конев А.С.). На рисунке 3.1 представлено схематическое изображение диад [197].

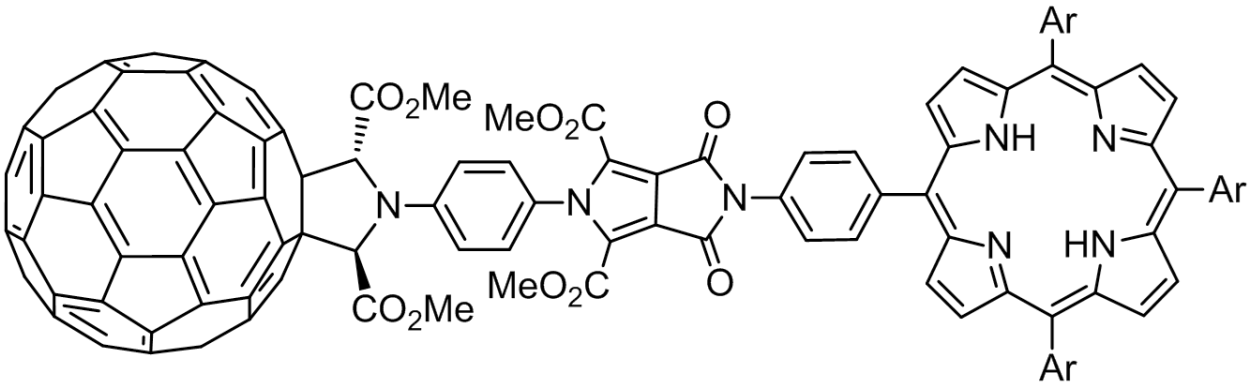

Рисунок 3.1 – Схематическое изображение осесимметричных донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен, где Ar = C_6H_5; 4-BrC_6H_4; 4-$CH_3OC_6H_4$ [197].

3.1 Синглетные возбужденные состояния осесимметричных донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен

Возбужденные электронные состояния (энергетический зазор относительно основного состояния и время жизни) молекулярных систем в значительной мере определяются лигандным окружением фотосенсибилизатора и строением и

молекулярного мостика. Порфирины используются в качестве фотосенсибилизаторов в первую очередь благодаря наличию полос поглощения в широкой спектральной области видимого диапазона. Поэтому крайне важно сохранить этот диапазон при создании донорно-акцепторных систем на основе порфиринов. Исследование влияния заместителей тетрафенилпорфирина на электронные возбужденные состояния порфиринов и донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен проводились спектроскопическими методами: спектрофотометрия и спектрофлуориметрия, в том числе с временным разрешением. Спектры поглощения исследуемых молекул порфиринов и систем порфирин-фуллерен представлены на рисунке 3.2.

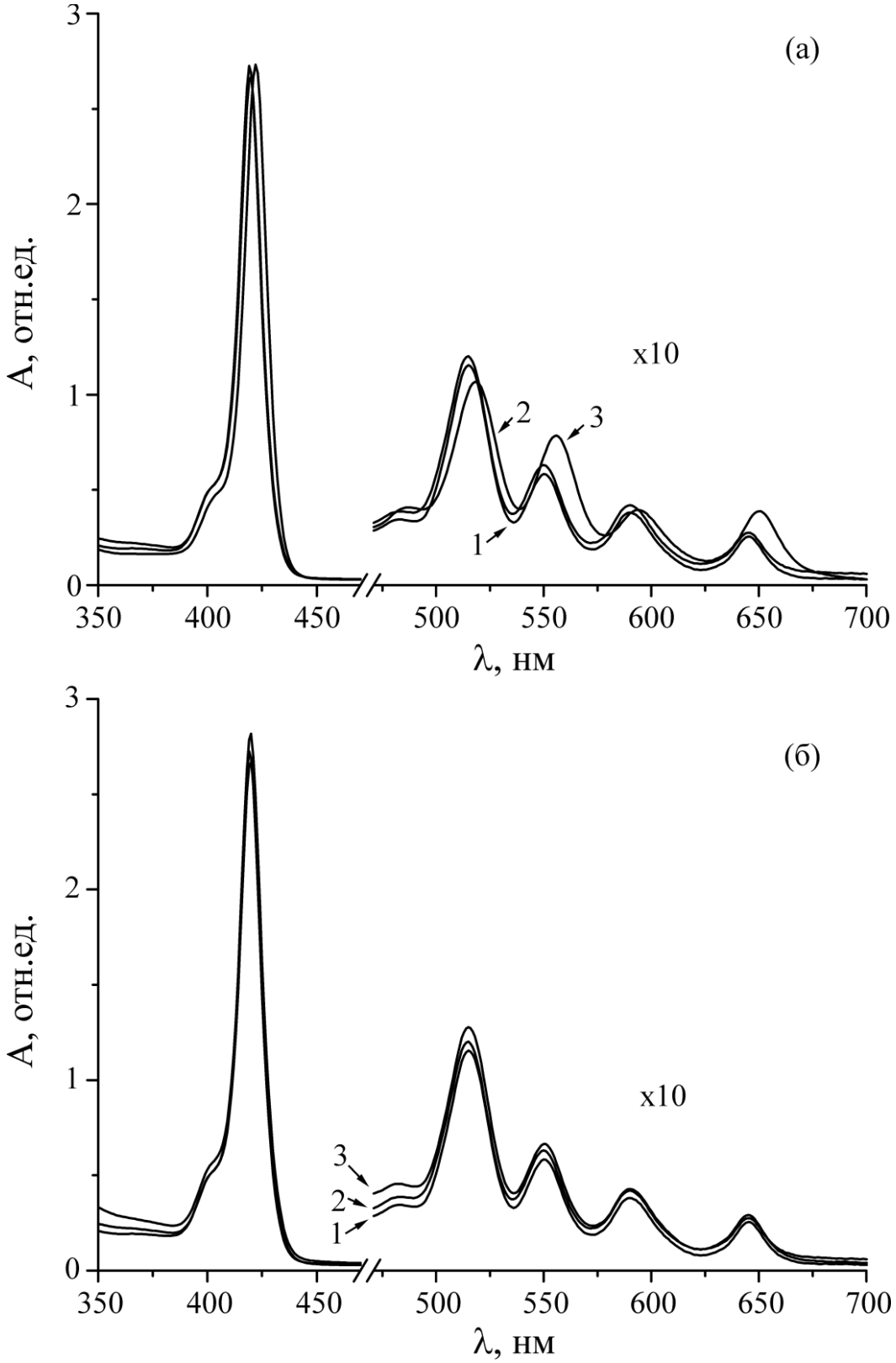

Рисунок 3.2 – Спектры поглощения растворов порфиринов (а) и донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен (б) в 1.2-дихлорэтане. Лигандное окружение порфирина: (1) C_6H_5, (2) 4-BrC_6H_4, (3) 4-$CH_3OC_6H_4$.

Как видно из рисунка 3.2, на спектре присутствуют полосы, характерные для молекул порфирина: интенсивная полоса в области 410 нм (полоса Соре) и четыре низкоинтенсивные полосы в спектральном диапазоне от 500 нм до 650 нм (так называемые Q-полосы).

Использование 4-$CH_3OC_6H_4$ в качестве заместителей тетрафенилпорфирина приводит к смещению полос поглощения порфирина на 5 нм в «красную» область спектра (рисунок 3.2а), т.е. уменьшению энергии переходов, при сохранении общей структуры возбужденных электронных состояний. При этом в составе донорно-акцепторной системы порфирин-фуллерен 4-$CH_3OC_6H_4$ замещенный тетрафенилпорфирин демонстрирует набор возбужденных электронных состояний, идентичных для всех остальных образцов. Таким образом, исследованные образцы тетрафенилпорфирина с различными заместителями, а так же донорно-акцепторные системы порфирин-фуллерен демонстрируют практически одинаковую энергию оптических переходов в синглетные электронные возбужденные состояния из основного.

Возбужденные электронные состояния систем могут релаксировать через различные каналы, наиболее распространенные из которых: безызлучательная релаксация, люминесценция, интеркомбинационная конверсия, передача энергии «тушителям», процесс разделения зарядов. Вероятности различных каналов релаксации взаимосвязаны со временем жизни возбужденных электронных состояний, которое, в свою очередь, может существенно изменяться при изменении состава и строения исследуемых систем. Поэтому на следующем этапе работы исследовалось влияние заместителей порфирина на время жизни возбужденных электронных состояний.

Время жизни возбужденных электронных состояний измерялось методом спектроскопии люминесценции с временным разрешением. Эффективность возбуждения люминесценции определялась по спектрам возбуждения люминесценции. На рисунке 3.3 представлены спектры возбуждения люминесценции донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен в растворе 1.2-дихлорэтана. Как видно из рисунков 3.2 и 3.3, спектры возбуждения

люминесценции хорошо коррелируют со спектрами поглощения. Таким образом, для возбуждения спектров люминесценции оптимальной с точки зрения эффективности накачки является длина волны 518 нм.

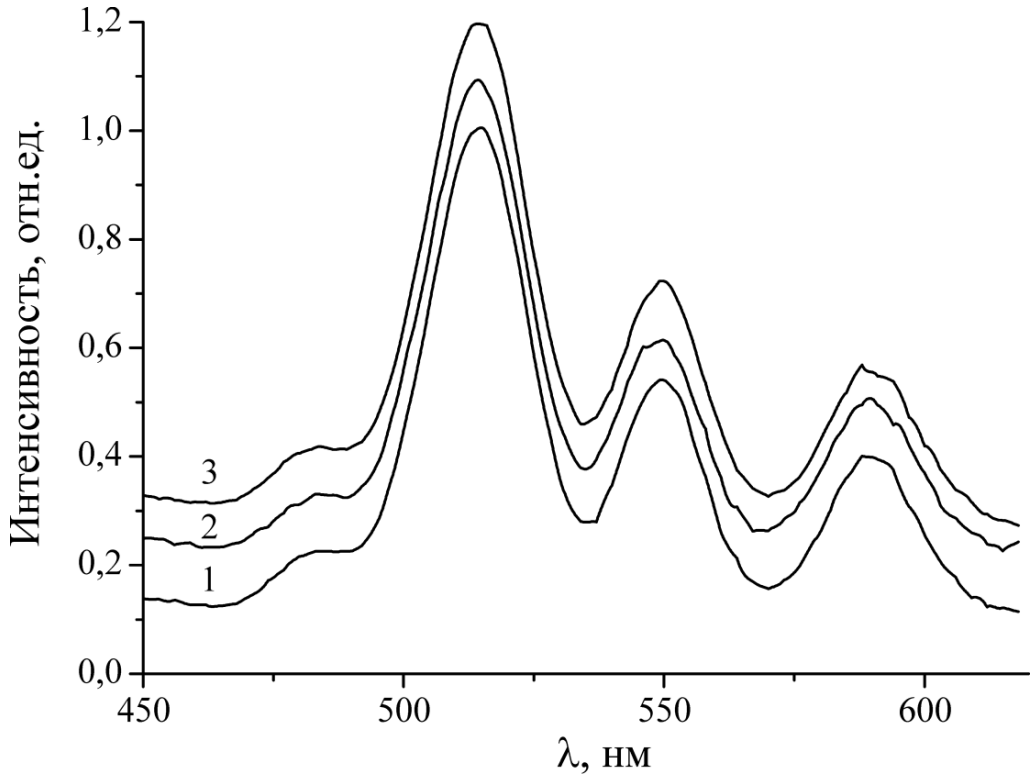

Рисунок 3.3 Нормированные спектры возбуждения люминесценции донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен в растворе 1.2-дихлорэтана. Лигандное окружение порфирина: (1) C_6H_5, (2) 4-BrC_6H_4, (3) 4-$CH_3OC_6H_4$. Длина волны люминесценции 650 нм.

Спектры люминесценции донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен в растворе 1.2-дихлорэтана представлены на рисунке 3.4. Как видно из рисунка, в спектре люминесценции наблюдается две хорошо разрешенные полосы с максимумами в области 650 и 716 нм и не зависят от лигандного окружения порфирина, что согласуется с данными спектроскопии поглощения: замещение тетрафенилпорфирина 4-BrC_6H_4 и 4-$CH_3OC_6H_4$ группами не приводит к изменению энергетических зазоров между основными и возбужденными электронными состояниями молекул.

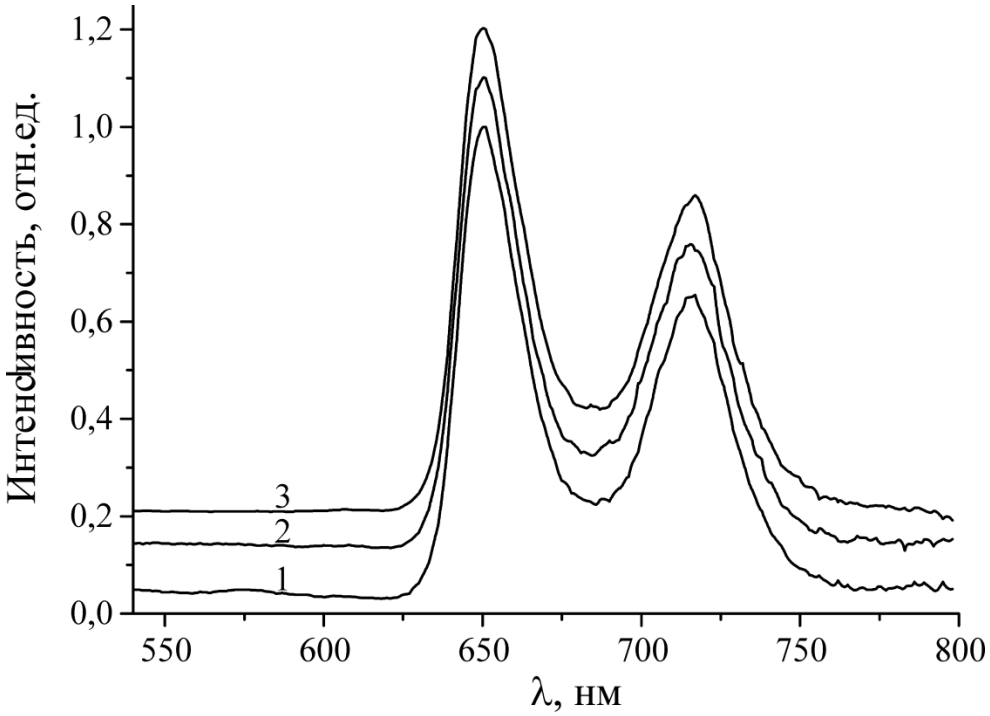

Рисунок 3.4 Нормированные спектры люминесценции донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен в растворе 1.2-дихлорэтана. Лигандное окружение порфирина: (1) C_6H_5, (2) 4-BrC_6H_4, (3) 4-$CH_3OC_6H_4$. Длина волны возбуждения 518 нм.

Используя полученные данные о спектрах люминесценции и возбуждения люминесценции, определены оптимальные длины волн возбуждения люминесценции и люминесценции, используемые при измерении времен жизни возбужденных электронных состояний методом спектроскопии люминесценции с временным разрешением. Для определения времени жизни возбужденных состояний кинетические кривые приближались экспоненциальной функцией:

$$I(t) = a + b \cdot e^{-t/\tau}, \quad (3.1)$$

где *I(t)* – кинетическая кривая, a и b – параметры аппроксимации, τ - искомое радиационное время жизни возбужденного состояния. Пример экспериментальной кривой кинетики затухания люминесценции и аппроксимирующей кривой для донорно-акцепторной системы порфирин-фуллерен (без заместителя) в растворе 1.2-дихлорэтана представлен на рисунке 3.5. Полученные данные по кинетике люминесценции для полос люминесценции

в области 650 и 716 нм показали, что наблюдаемое время жизни одинаково для обоих оптических переходов. Это свидетельствует о том, что излучение происходит с нижнего возбужденного подуровня, заселяемого в результате внутренней и колебательной релаксации, на колебательно расщепленные подуровни основного состояния. Значения наблюдаемого времени жизни нижнего подуровня электронно-возбужденного состояния для донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен в растворе 1.2-дихлорэтана представлены в таблице 3.1.

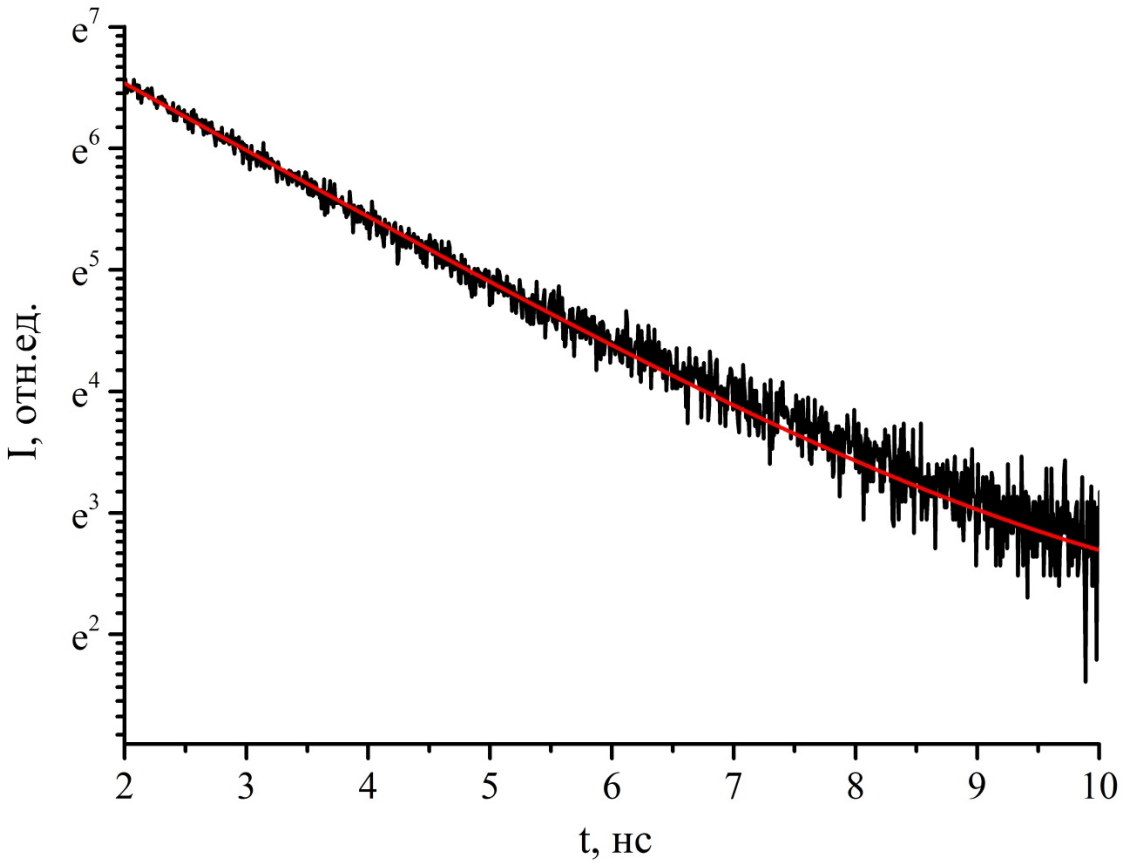

Рисунок 3.5 – Кинетическая кривая люминесценции донорно-акцепторной системы порфирин-фуллерен (без заместителя) в растворе 1.2-дихлорэтана (черная) и кривая экспоненциальной аппроксимации (красная). Длина волны люминесценции 650 нм, длина волны возбуждения люминесценции 518 нм, длительность импульса накачки 1 нс.

Люминесценция, наблюдаемая в исследуемых донорно-акцепторных системах при переходе из возбужденных электронных состояний в основное,

конкурирует с процессами безызлучательной релаксации. Для определения вклада люминесценции в релаксацию возбужденных состояний измерены квантовые выходы люминесценции образцов. Полученные значения квантового выхода представлены в таблице 3.1. Как видно из таблицы, наблюдаемое время жизни первого синглетного возбужденного состояния для системы с незамещенным тетрафенилпорфирином составляет 7.2 нс, в то время как для систем с замещенными тетрафенилпорфиринами порядка 1.8 нс вне зависимости от заместителя. Наблюдаемое время жизни коррелирует с квантовым выходом люминесценции: с ростом времени жизни растет квантовый выход. Тем не менее, квантовый выход люминесценции для всех исследуемых образцов невысок (не более нескольких единиц процентов). Таким образом, в механизме излучательной релаксации электронно-возбужденных состояний донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен участвует меньше 3 % возбужденных молекул.

Таблица 3.1 – Наблюдаемые времена жизни синглетного состояния S_1 и величины квантового выхода донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен в растворе 1.2-дихлорэтана. Длина волны люминесценции 650 нм, возбуждения люминесценции 590 нм.

Лигандное окружение порфирина	Наблюдаемое время жизни синглетного состояния S_1, нс	Квантовый выход люминесценции, %
C_6H_5	7.2 ± 0.1	2.6 ± 0.1
4-BrC_6H_4	1.8 ± 0.1	0.7 ± 0.1
4-$CH_3OC_6H_4$	1.8 ± 0.1	0.5 ± 0.1

Люминесценция является конкурирующим процессом всем другим каналам релаксации возбужденных электронных состояний молекул. Поэтому уменьшение квантового выхода в системах с замещенными тетрафенилпорфиринами по сравнению с незамещенными потенциально делает их более привлекательными для реализации лазерно-индуцированного разделения зарядов.

3.2 Триплетные состояния осесимметричных донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен

Процесс лазерно-индуцированного переноса электрона может привести к образованию состояния с разделенными зарядами в донорно-акцепторных системах. Как правило, состояние с разделенными зарядами имеет триплетную мультиплексность и образуется через триплетные состояния молекул. При этом, вероятность процесса разделения зарядов зависит от времени жизни системы в триплетном состоянии: чем больше время жизни триплетного состояния молекул, тем выше вероятность разделения зарядов. В предыдущем параграфе показано, что время жизни возбужденных синглетных состояний донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен зависит от заместителей тетрафенилпорфирина. Данный параграф посвящен исследованию влияния заместителей тетрафенилпорфирина на время жизни систем в триплетных состояниях.

Оптические переходы с изменением мультиплетности электрона запрещены правилами отбора, поэтому фосфоресценция (излучательный переход электрона из триплетного состояния в основное синглетное) имеет очень низкую интенсивность, зачастую лежащую за пределами чувствительности регистрирующих приборов. Если перекрытие колебательных подуровней первого возбужденного синглетного и триплетного состояний достаточно большое, то основным каналом релаксации триплетных молекул является обратная интеркомбинационная конверсия и излучательный переход. В этом случае спектр излучения будет соответствовать спектру флуоресценции, а радиационное время жизни – времени жизни триплетного состояния (замедленная флуоресценция).

Спектры излучения всех исследуемых образцов донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен измерялись при температуре жидкого азота (77 К). На полученных спектрах отсутствуют полосы фосфоресценции, но хорошо видны полосы, соответствующие флуоресценции (рисунок 3.6). Спектры возбуждения

замедленной флуоресценции совпадают со спектрами возбуждения флуоресценции (рисунок 3.7).

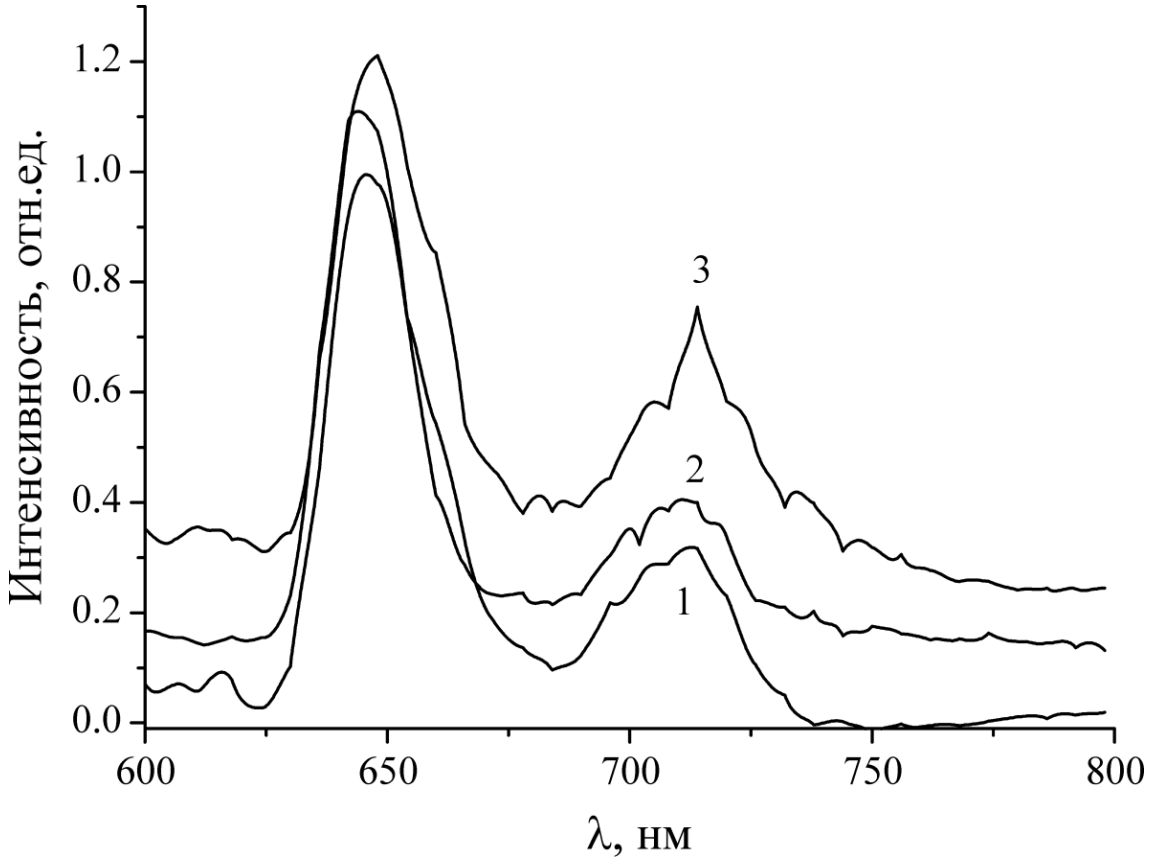

Рисунок 3.6 – Нормированные спектры замедленной флуоресценции донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен в 1.2-дихлорэтане. Лигандное окружение порфирина: (1) C_6H_5, (2) 4-BrC_6H_4, (3) 4-$CH_3OC_6H_4$. Длина волны возбуждения 518 нм, температура образцов 77 K.

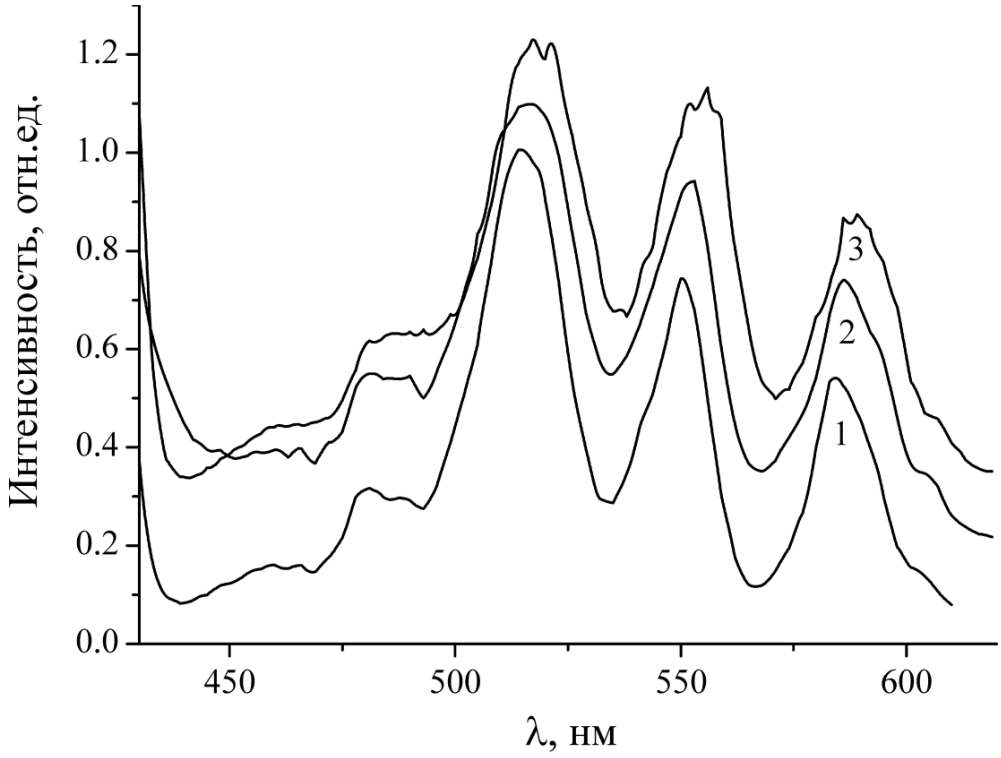

Рисунок 3.7 – Нормированные спектры возбуждения замедленной флуоресценции на длине волны 650 нм донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен в 1.2-дихлорэтане. Лигандное окружение порфирина: (1) C_6H_5, (2) 4-BrC_6H_4, (3) 4-$CH_3OC_6H_4$. Температура образцов T = 77 K.

Спектры, представленные на рисунках 3.6 и 3.7, измерялись с временной задержкой 50 мкс после импульсного возбуждения ксеноновой лампой-вспышкой, длительность импульса возбуждения около 1 мкс. Таким образом, сигнал флуоресценции заведомо не регистрировался, поскольку определенные выше наблюдаемые времена жизни первого возбужденного синглетного состояния не превышают 10 нс.

Для определения времени жизни триплетных состояний систем порфирин-фуллерен использовалась замедленная флуоресценция. Кинетика затухания замедленной флуоресценции измерялась таким же образом, что и кинетика флуоресценции. Далее кинетические кривые аппроксимировались экспоненциальными кривыми и определялись наблюдаемые времена жизни, которые соответствуют времени жизни систем в триплетных состояниях. Полученные времена жизни триплетных состояний систем порфирин-фуллерен в

растворе 1.2-дихлорэтана представлены в таблице 3.2. Как видно из таблицы, время жизни исследуемых систем в триплетных состояниях зависит от заместителя тетрафенилпорфирина. Системы с замещенным тетрафенилпорфирином обладают большим временем жизни в триплетном состоянии, чем с незамещенным. При этом замещение 4-$CH_3OC_6H_4$ группами приводит к большему времени жизни системы в триплетном состоянии, чем замещение 4-BrC_6H_4 группами. Таким образом, исследование триплетных состояний донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен подтверждает сделанные в предыдущем параграфе выводы о том, что с точки зрения реализации лазерно-индуцированного разделения зарядов системы с замещенными тетрафенилпорфиринами потенциально выгоднее по сравнению с незамещенными.

Таблица 3.2 – Зависимость времени жизни триплетного состояния систем порфирин-фуллерен в растворе 1.2-дихлорэтана от заместителя тетрафенилпорфирина. Длина волны излучения 650 нм, длина волны возбуждения 518 нм, температура образца 77 K.

Лигандное окружение порфирина	Время жизни триплетного состояния, мкс
C_6H_5	3.7 ± 0.4
4-BrC_6H_4	5.4 ± 0.3
4-$CH_3OC_6H_4$	7.1 ± 0.3

Данные люминесцентной спектроскопии с временным разрешением подтверждаются данными наносекундной импульсной спектроскопии разностного поглощения. Для получения разностных спектров поглощения измерялись кинетические кривые поглощения после импульсного оптического возбуждения исследуемых образцов в диапазоне длин волн от 370 до 640 нм. Длина волны возбуждения составляла 532 нм, длительность импульса возбуждения 8 нс. Кинетические кривые разностного поглощения донорно-

акцепторных систем порфирин-фуллерен в растворе 1.2-дихлорэтана на длинах волн 415 и 450 нм представлены на рисунке 3.8.

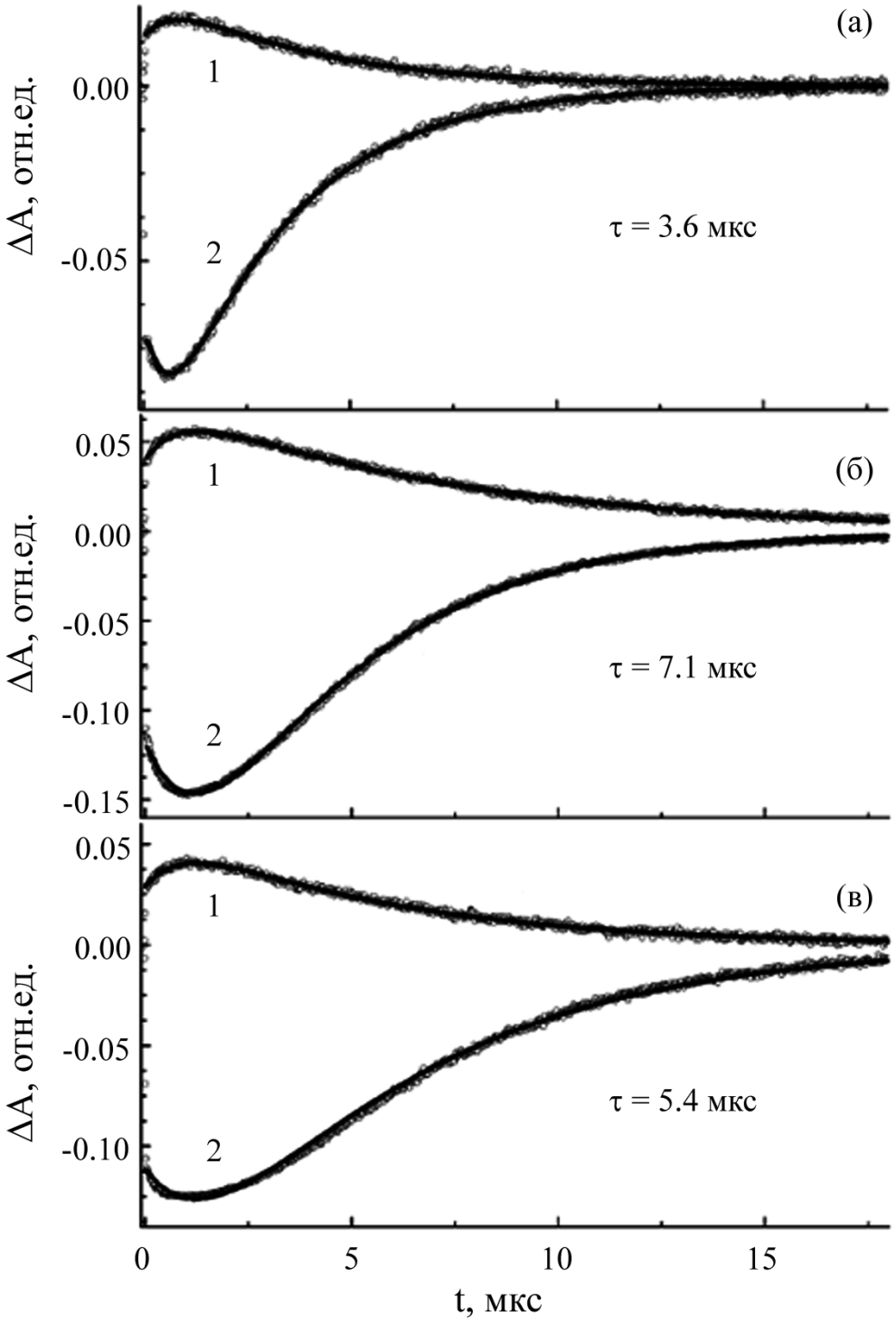

Рисунок 3.8 – Кинетические кривые разностного поглощения донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен в растворе 1.2-дихлорэтана на длине волны 450 нм (кривые 1) и 415 нм (кривые 2). Лигандное окружение порфирина: (а) C_6H_5, (б) 4-BrC_6H_4, (в) 4-$CH_3OC_6H_4$. Длина волны возбуждения 532 нм, длительность импульса возбуждения 8 нс.

Разностные спектры поглощения построены с использованием кинетических кривых разностного поглощения. На рисунке 3.9 представлены спектры разностного поглощения донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен в растворе 1.2-дихлорэтана через 100 нс после лазерной накачки импульсом возбуждения. Как видно из рисунка, для всех исследуемых образцов наблюдается положительное и отрицательное разностное поглощение в области длин волн 450 нм и 415 нм соответственно. Положительный сигнал связан с заселенностью триплетного состояния молекул через интеркомбинационную конверсию и, как следствие, появлением разрешенных оптических переходов между триплетными состояниями. Появление отрицательного сигнала обусловлено обеднением основного электронного состояния молекул при импульсной оптической накачке. Время релаксации совпадает со временем жизни триплетных молекул, полученное методом спектроскопии люминесценции с временным разрешением.

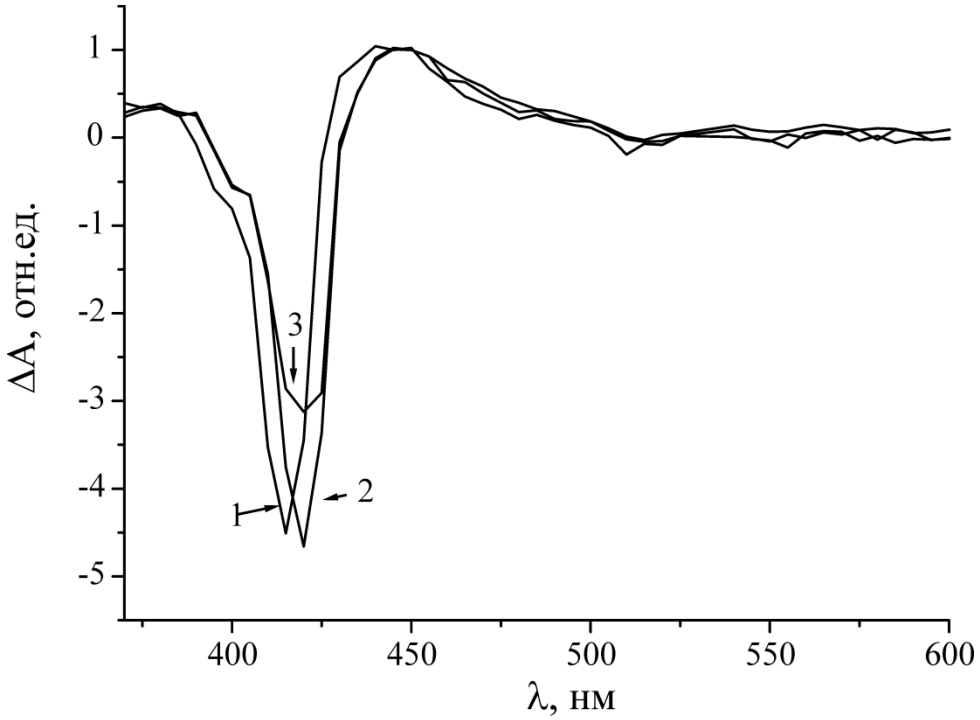

Рисунок 3.9 – Разностные спектры поглощения донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен в растворе 1.2-дихлорэтана через 100 нс после возбуждения. (1) C_6H_5, (2) 4-BrC_6H_4, (3) 4-$CH_3OC_6H_4$. Длина волны возбуждения 532 нм.

Данные спектроскопии поглощения, люминесценции и импульсной лазерной спектроскопии использовались для построения энергетической схемы уровней осесимметричных донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен (рисунок 3.10).

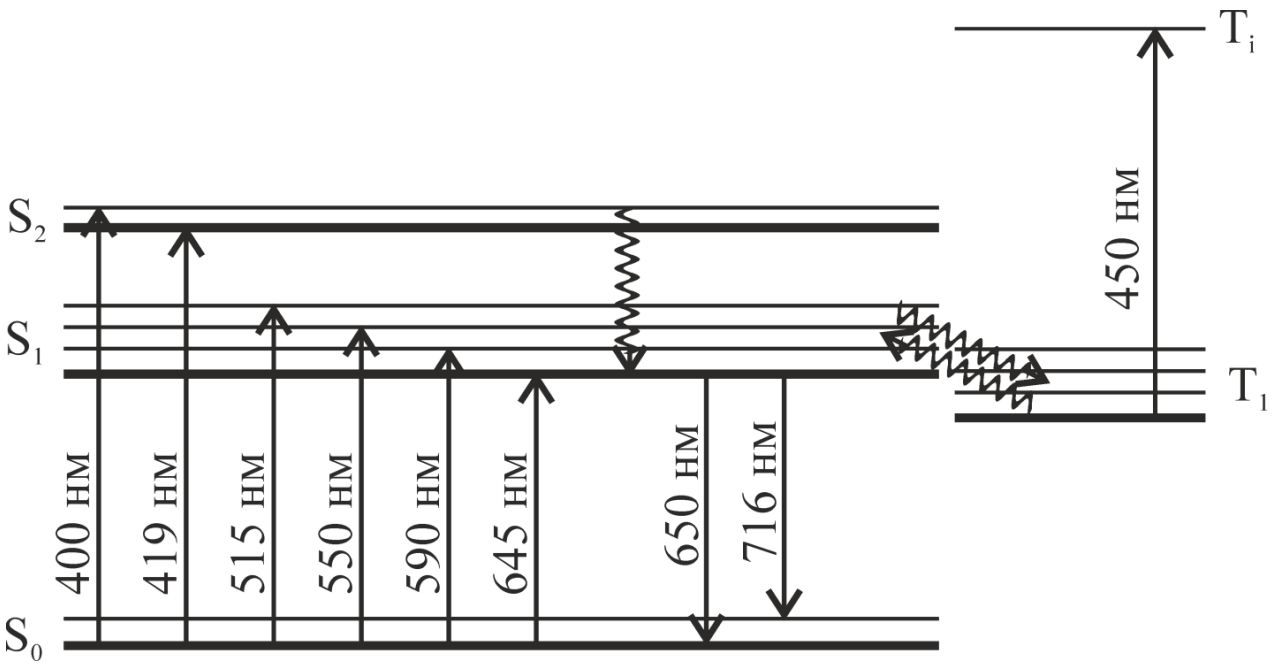

Рисунок 3.10 – Диаграмма энергетических состояний осесимметричных донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен.

Все измерения времени жизни триплетных состояний исследуемых систем методом наносекундной импульсной спектроскопии проводились в растворах при непрерывном барботаже аргоном (пропускание через раствор пузырьков аргона) для удаления растворенного кислорода. Результаты исследования влияния триплетного кислорода на время жизни триплетных состояний донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен представлены в следующем параграфе.

3.3 Перенос энергии триплетных состояний осесимметричных донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен триплетному кислороду

В результате взаимодействия между триплетными состояниями систем порфирин-фуллерен и молекулами триплетного кислорода происходит процесс передачи энергии на триплетный кислород. В результате такого взаимодействия система порфирин-фуллерен переходят в основное состояние, а кислород - в возбужденное синглетное состояние. При увеличении концентрации растворенного триплетного кислорода вероятность передачи энергии увеличивается, что существенно уменьшает время жизни систем порфирин-фуллерен в триплетном состоянии. Обнаружить передачу энергии можно по люминесценции синглетного кислорода, полоса которой находится в области 1275 нм. На рисунке 3.11 представлены спектры люминесценции растворов систем порфирин-фуллерен в 1.2-дихлорэтане, в которых не проводился барботаж аргоном, при возбуждении оптическим излучением с длиной волны 532 нм. Видно, что для всех исследуемых образцов появляется полоса люминесценции, соответствующая синглетному кислороду.

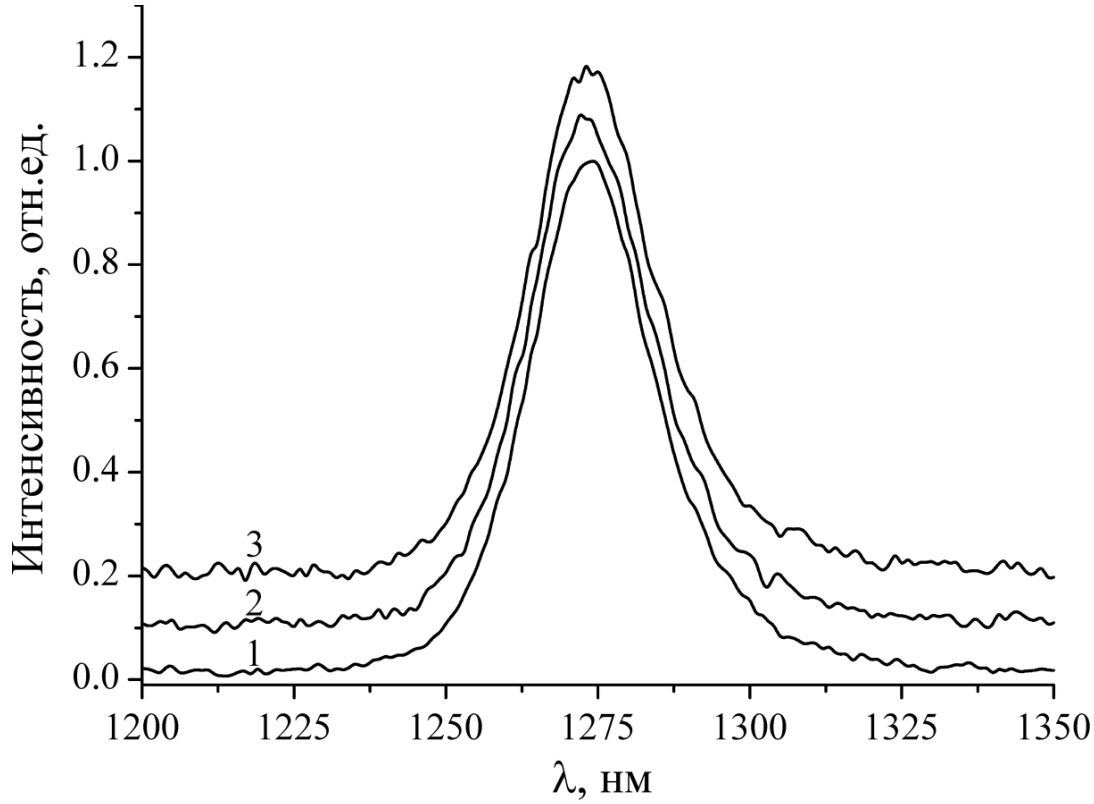

Рисунок 3.11 – Спектры люминесценции синглетного кислорода в растворах систем порфирин-фуллерен в 1.2-дихлорэтане. Лигандное окружение порфирина: (1) C_6H_5, (2) 4-BrC_6H_4, (3) 4-$CH_3OC_6H_4$. Длина волны возбуждения 532 нм.

Полностью удалить из раствора триплетный кислород не удается, но достигается такая концентрация, при которой процессы переноса энергии с триплетных состояний донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен становятся маловероятными. Критерием оценки достаточно низкой концентрации триплетного кислорода после барботажа аргоном принималось соответствие времени жизни триплетного состояния системы в растворе и при температуре 77 К, когда перенос энергии триплетному кислороду не происходит в силу отсутствия столкновительных процессов. Все растворы перед измерением спектральных характеристик подвергались барботажу аргоном в течение 1 часа – время, по истечении которого значения времени жизни триплетных состояний систем порфирин-фуллерен перестает меняться Значения радиационных времен жизни триплетный состояний определялось при помощи кинетических кривых

затухания сигнала замедленной флуоресценции. Полученные значения представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Влияние триплетного кислорода на время жизни триплетных состояний систем порфирин-фуллерен. Длина волны возбуждения 532 нм.

Лигандное окружение порфирина	Время жизни триплетного состояния, мкс	
	При наличии кислорода	Без кислорода
C_6H_5	0.9 ± 0.1	3.7 ± 0.4
4-BrC_6H_4	1.0 ± 0.1	5.4 ± 0.3
4-$CH_3OC_6H_4$	1.1 ± 0.1	7.1 ± 0.3

Как видно из таблицы, при наличии растворенного триплетного кислорода время жизни триплетных состояний систем порфирин-фуллерен для всех образцов составляет около 1 мкс. Происходит передача энергии на триплетный кислород за счет столкновительных процессов. Концентрации исследуемых образцов систем порфирин-фуллерен в растворах были одинаковыми и концентрации растворенного триплетного кислорода можно считать равными, поскольку измерения проводились при прочих равных условиях, в том числе при одинаковой температуре. Таким образом, вероятность столкновения различных исследуемых молекул системы порфирин-фуллерен с молекулами триплетного кислорода должна быть одинакова, о чем свидетельствует равное значение измеренного времени жизни триплетного состояния диад. В среднем, это время составляет около 1 мкс.

Растворы, в которых концентрация триплетного кислорода существенно уменьшена за счет барботажа аргоном, демонстрируют большие значения времен жизни триплетного состояния систем порфирин-фуллерен. Причем в системах с замещенными тетрафенилпорфиринами время жизни триплетных молекул больше, чем с незамещенным.

3.4 Лазерно-индуцированный перенос электронов в осесимметричных донорно-акцепторных системах порфирин-фуллерен

Молекулы порфирина и фуллерена в зависимости от ядра и лигандного окружения порфирина могут рассматриваться как донорно-акцепторная пара: порфирин выступает в роли фотосенсибилизатора и донора электрона, а фуллерен в роли акцептора. Перенос электрона может быть как межмолекулярным, так и внутримолекулярным. В первом случае вероятность переноса электрона будет зависеть от вероятности столкновения донора и акцептора в растворе, а во втором от строения донорно-акцепторной системы, в состав которой в виде фрагментов входят порфирин и фуллерен.

Выше показано, что спектры поглощения донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен соответствуют спектрам поглощения тетрафенилпорфирина, таким образом, в процессе поглощения фотона участвуют электроны орбиталей, локализованных на порфирине. В возбужденном электронном состоянии электрон может перейти на орбиталь, локализованную на фуллерене. Процесс переноса электрона носит название «разделения зарядов», а само образовавшееся состояние – «состояние с разделенными зарядами». Обнаружить состояние с разделенными зарядами можно по спектрам поглощения. В работе [200] экспериментально показано, что у фуллерена с «лишним» электроном C_{60}^{-} появляются полосы поглощения в ближней ИК области (рисунок 3.12).

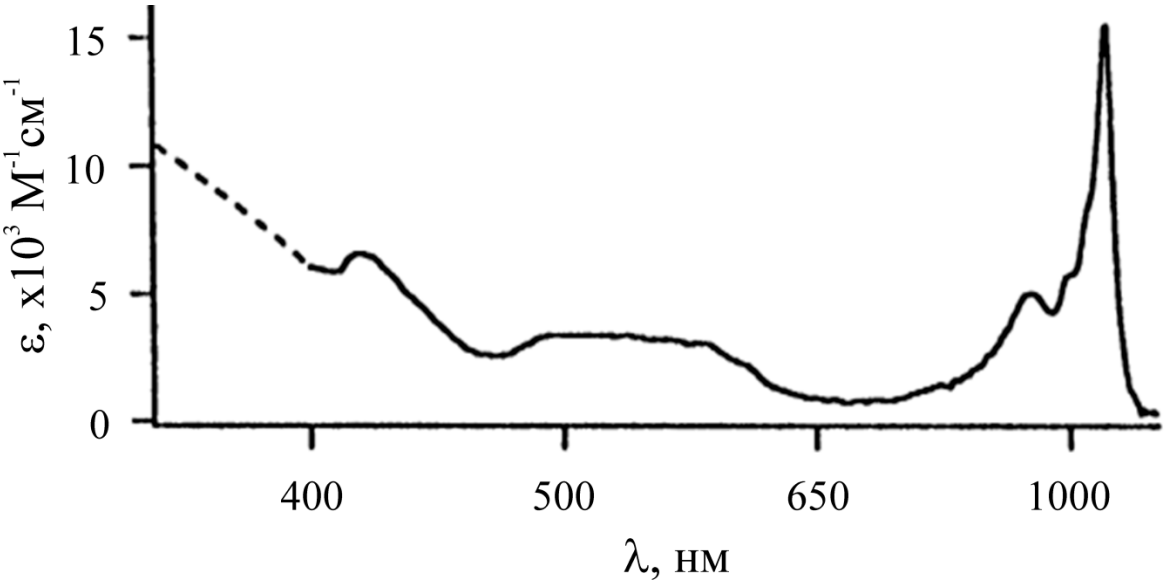

Рисунок 3.12 – Спектр поглощения фуллерена C_{60}^- [200]

Лазерно-индуцированный перенос электрона от молекул тетрафенилпорфирина к фуллерену наблюдается при столкновении фотовозбужденного тетрафенилпорфирина и фуллерена, растворенных в 1.2-дихлорэтане. Возбуждение тетрафенилпорфирина осуществлялось импульсным лазерным излучением с длиной волны 532 нм, длительностью импульсов 10 нс, частотой следования импульсов 50 Гц, энергия в импульсе 2 мДж. При этом в спектральной области 1000 – 1100 нм появляется полоса поглощения, характерная для фуллерена C_{60}^- (рисунок 3.13а). Время жизни образовавшегося состояния измерялось путем двухэкспоненциальной аппроксимации экспериментальной кинетической кривой разностного поглощения (рисунок 3.13б). Первая экспонента описывает начальный участок роста сигнала разностного поглощения, второй – время жизни состояния C_{60}^-. Обнаружено, что состояние C_{60}^- образуется за время порядка 3-4 мкс и его время жизни составляет порядка 60 мкс.

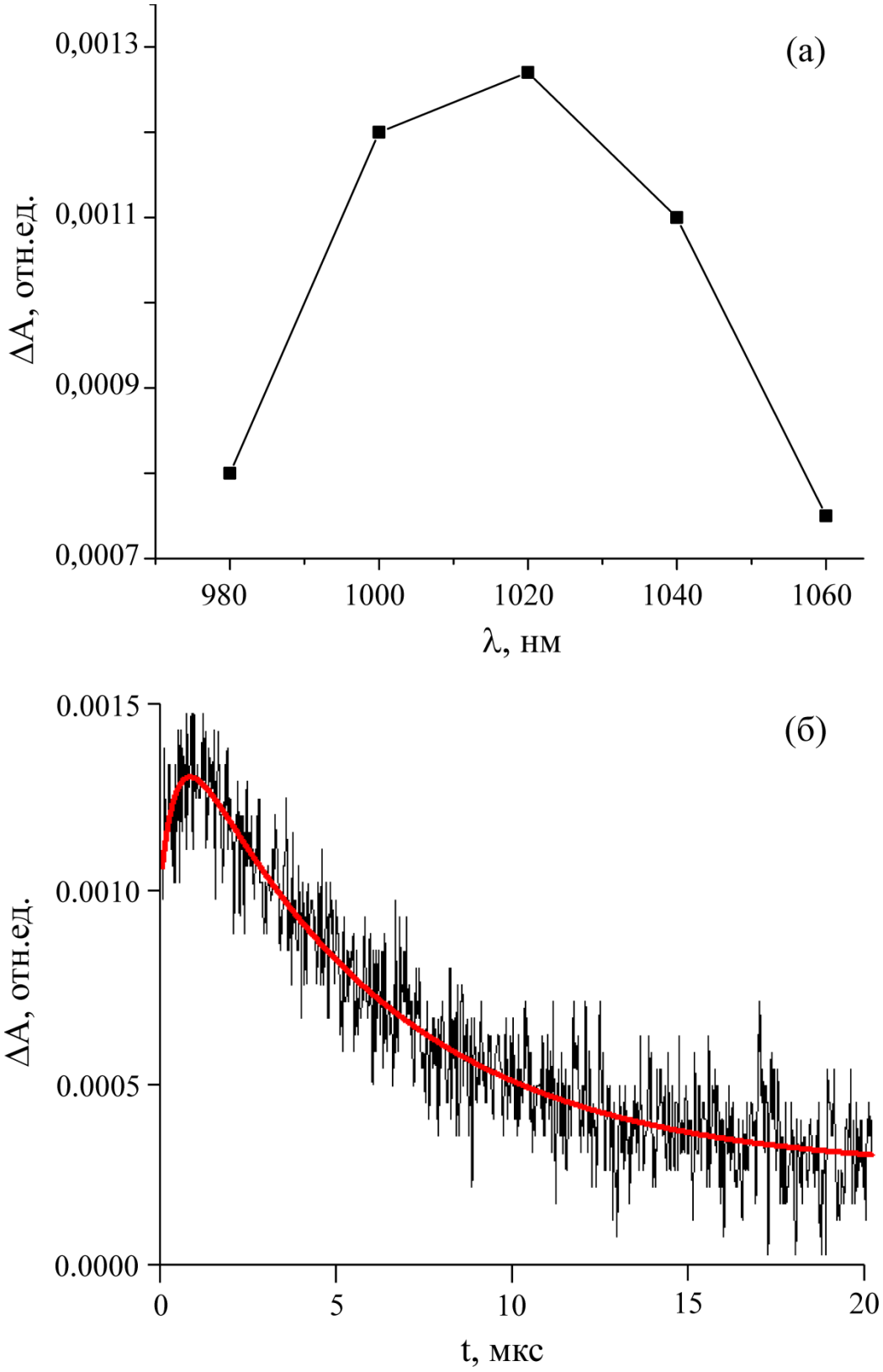

Рисунок 3.13 – (а) Спектр разностного поглощения, измеренный через 100 нс после возбуждения раствора тетрафенилпорфирина и фуллерена в 1.2-дихлорэтане. (б) Кинетическая кривая изменения разностного поглощения на длине волны 1020 нм. Длина волны возбуждения 532 нм.

В параграфе 3.2 экспериментально установлено, что время жизни триплетного состояния тетрафенилпорфирина в 1.2-дихлорэтане составляет 3.7 мкс. Данное значение коррелирует со временем образования состояния C_{60}^{-}, что свидетельствует о непосредственном участии триплетного состояния тетрафенилпорфирина в процессе межмолекулярного переноса заряда. Время жизни состояния C_{60}^{-} в данном растворе несвязанных молекул определяется процессами релаксации путем столкновения молекул. Чем меньше вероятность столкновения, тем больше время жизни. С другой стороны, вероятность образования состояния C_{60}^{-} увеличивается с увеличением вероятности столкновения. Объединение порфиринов и фуллеренов в донорно-акцепторную систему за счет молекулярных мостиков позволяет, во-первых, исключить или минимизировать зависимость от столкновительных процессов и, во-вторых, в перспективе уйти от растворов к пленочным материалам на основе донорно-акцепторных систем.

Исследования состояния с разделенными зарядами в донорно-акцепторных системах порфирин-фуллерен проводилось при помощи наносекундной импульсной лазерной спектроскопии. Обнаружено, что при возбуждении исследуемых порфирин-фуллереновых диад лазерными импульсами с длиной волны 532 нм в ближнем ИК диапазоне, так же как и в случае с растворами несвязанных порфиринов и фуллеренов, появляется полоса поглощения, которую можно отнести к поглощению C_{60}^{-} (рисунок 3.14а) для систем с незамещенным тетрафенилпорфирином и с 4-$CH_3OC_6H_4$ замещенным порфирином. Состояния с разделенными зарядами для донорно-акцепторных систем с бромогруппами в качестве заместителей не обнаружено, несмотря на то, что по результатам исследования времени жизни триплетных состояний данные системы выглядели более перспективными по сравнению с системами с незамещенным тетрафенилпорфирином. Вероятнее всего, сказывается эффект тяжелого атома и бромогруппы эффективно подавляют процесс переноса электрона и образование состояния с разделенными зарядами.

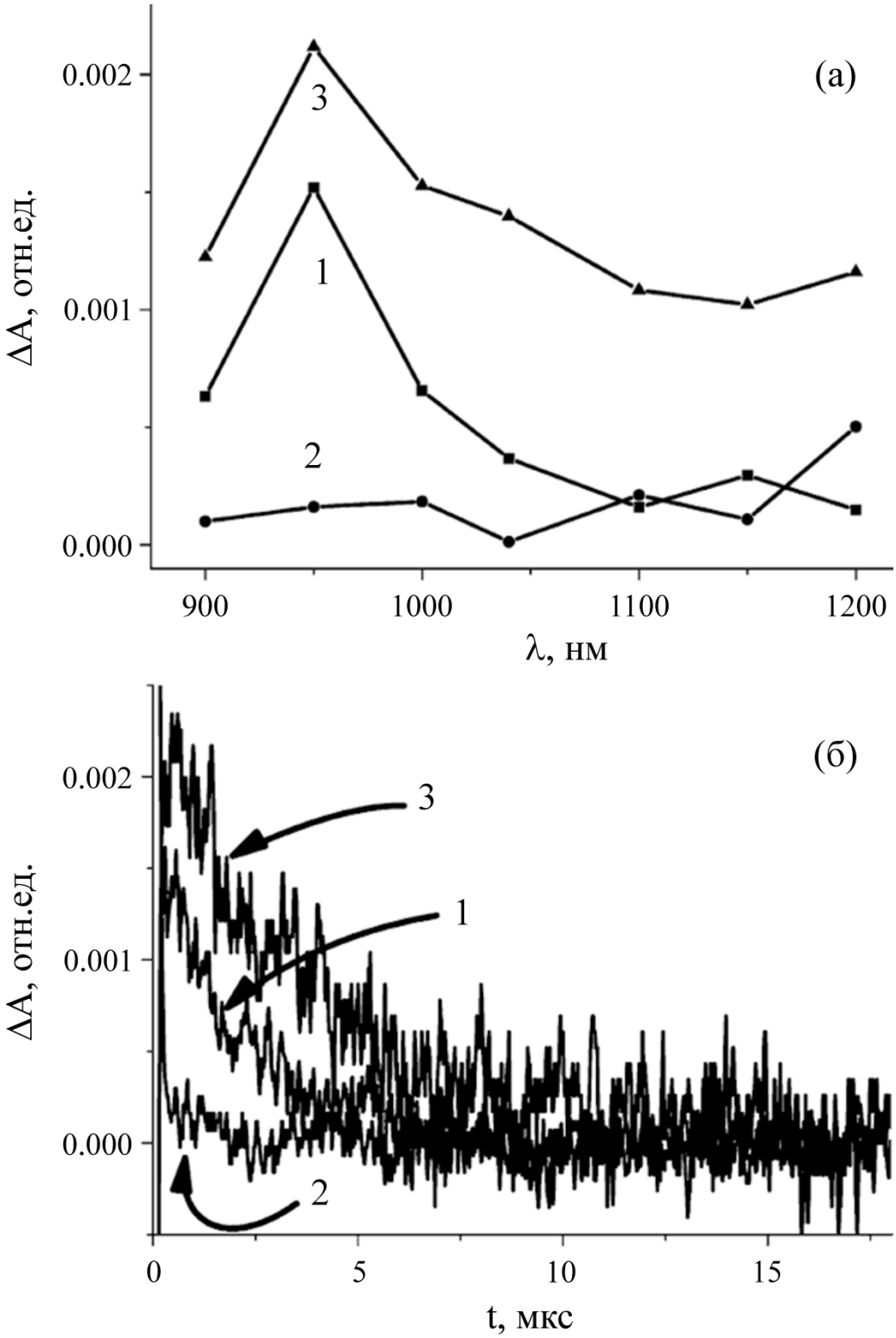

Рисунок 3.14 – (а) Разностные спектры поглощения донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен через 500 нс после импульсного возбуждения. (б) Кинетические кривые разностного поглощения донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен на длине волны 950 нм. Лигандное окружение порфирина: (1) C_6H_5, (2) 4-BrC_6H_4, (3) 4-$CH_3OC_6H_4$. Длина волны возбуждения 532 нм.

Для определения времени жизни состояния с разделенными зарядами проводилась аппроксимация кинетических кривых разностного поглощения (рисунок 3.14б) экспоненциальными функциями. Результаты представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Влияние заместителей тетрафенилпорфиронов на время жизни состояния с разделенными зарядами в донорно-акцепторных системах порфирин-фуллерен.

Лигандное окружение порфирина	Время жизни состояния с разделенными зарядами, мкс
C_6H_5	2.0 ± 0.3
4-BrC_6H_4	не обнаружено
4-$CH_3OC_6H_4$	4.1 ± 0.3

Таким образом, в донорно-акцепторных системах порфирин-фуллерен методами лазерной спектроскопии обнаружено состояние с разделенными зарядами и измерено его время жизни. Схематически процесс лазерно-индуцированного переноса электрона в исследуемых системах с дискретным энергетическим спектром представлен на рисунке 3.14.

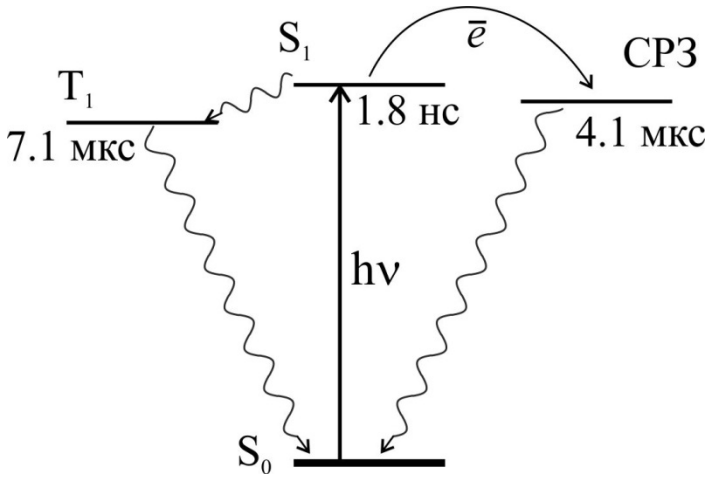

Рисунок 3.15 – Лазерно-индуцированное образование долгоживущего состояния с разделенными зарядами в донорно-акцепторных системах порфирин-фуллерен.

Процесс лазерно-индуцированного переноса электрона и образования состояния с разделенными зарядами зависит от строения донорно-акцепторной системы. Использование 4-$CH_3OC_6H_4$ групп в качестве заместителей для порфирина приводит к увеличению времени жизни состояния с разделенными зарядами в два раза по сравнению с системами с незамещенными порфиринами. Использование бромогрупп в качестве заместителей приводит к подавлению процесса внутримолекулярного разделения зарядов.

3.5 Практическое применение состояния с разделенными зарядами в донорно-акцепторных системах

Известно, что для решения задач солнечной энергетики применимы системы, в которых фотоиндуцированное состояние с разделенными зарядами превышает 1 мкс. Это время необходимо для эффективного отбора электронов в электрическую цепь. При меньших временах жизни состояния с разделенными зарядами будет преобладать процесс внутримолекулярной релаксации электрона и эффективность работы фотовольтаического устройства будет низкой. Как видно из таблицы 3.4, время жизни состояния с разделенными зарядами в осесимметричных системах порфирин-фуллерен с незамещенным и метокси замещенным тетрафенилпорфирином составляет несколько микросекунд. Таким образом, исследуемые донорно-акцепторные системы порфирин-фуллерен можно рассматривать в качестве потенциальных материалов для создания элементов солнечной энергетики. В состав системы входит фотосенсибилизатор – порфирин, и донорно-акцепторная пара порфирин-фуллерен. Условная схема работы подобного элемента фотовольтаики представлена на рисунке 3.15.

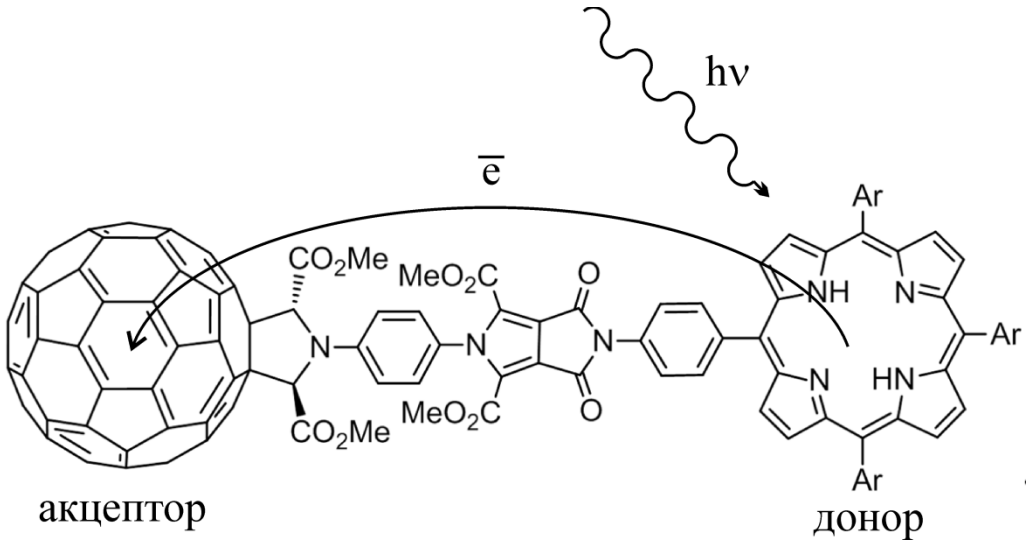

Рисунок 3.15 – Схематическое изображение работы осесимметричных донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен в качестве элементов фотовольтаики. Ar = C_6H_5; 4-$MeOC_6H_4$.

Используя полученные экспериментальные результаты, можно сформулировать следующие рекомендации по формированию донорно-акцепторных систем, разрабатываемых в качестве элементов фотовольтаики:

- представленный на рисунке 3.1 молекулярный мостик, ковалентно связывающий порфирин и фуллерен в донорно-акцепторную диаду можно рассматривать как эффективный мост, обеспечивающий достаточно большое время жизни состояния с разделенными зарядами;
- в составе системы рекомендуется использование тетрафенилпорфиринов, замещенных метокси-группами, поскольку подобные заместители увеличивают время жизни триплетных состояний молекул и время жизни состояния с разделенными зарядами по сравнению с незамещенным тетрафенилпорфирином;
- использование бромогрупп не рекомендуется, поскольку, несмотря на увеличение времени жизни триплетных состояний систем порфирин-фуллерен по сравнению с незамещенными тетрафенилпорфиринами в системах, состояние с разделенными зарядами не обнаруживается благодаря его эффективному подавлению за счет эффекта «тяжелого» атома.

Выводы к главе

С помощью спектроскопических методов исследованы возбужденные электронные состояния порфиринов и осесимметричных донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен с различными заместителями тетрафенилпорфирина в составе. Обнаружено, что замещение метокси группами и бромогруппами не приводит к значительному изменению энергии оптических переходов молекул в возбужденные состояния. Не оказывает влияния на энергию электронных состояний и связь через молекулярный мостик с молекулами фуллерена. Таким образом, использование специфического молекулярного мостика в донорно-акцепторных системах не изменяет свойства тетрафенилпорфиринов как фотосенсибилизаторов.

Триплетное состояние донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен зависит от входящего в состав тетрафенилпорфирина: время жизни триплетных состояний в системах с замещенными тетрафенилпорфиринами больше, чем в системах с незамещенным тетрафенилпорфирином. В то же время, заместители не оказывают никакого влияния на время жизни синглетных состояний систем порфирин-фуллерен.

Методом наносекундной импульсной спектроскопии разностного поглощения обнаружены процессы межмолекулярного и внутримолекулярного переноса электрона от фотосенсибилизатора – порфирина к акцептору – фуллерену. Время жизни межмолекулярного разделения заряда на порядок больше внутримолекулярного в исследуемых образцах. Это обусловлено различными механизмами релаксации состояния с разделенными зарядами. В случае межмолекулярного разделения возбужденное состояние релаксирует в основном в результате столкновительных процессов. При внутримолекулярном разделении зарядов скорость релаксации определяется в основном строением донорно-акцепторных систем (пространственное разделение донора и акцептора, тип молекулярного мостика, лигандное окружение и т.д.).

Время жизни состояния с разделенными зарядами зависит от заместителя в порфирине и достигает нескольких микросекунд. Использование бромо-групп приводит к подавлению состояния с разделенными зарядами из-за так называемого эффекта «тяжелого» атома.

Растворенный триплетный кислород является «тушителем» триплетных состояний донорно-акцепторных систем и, тем самым, подавляет процесс образования состояния с разделенными зарядами: при столкновении с молекулами триплетного кислорода происходит перенос энергии от донорно-акцепторной системы в триплетном состоянии и образование синглетного кислорода.

Глава 4 Лазерно-индуцированный перенос электронов в супрамолекулярных системах с биметаллическим ядром

Данная глава направлена на определение закономерностей и получение фундаментальных знаний о лазерно-индуцированном переносе электронов в супрамолекулярных системах с биметаллическим ядром и влиянии формируемого при этом состояния с разделенными зарядами на стабильность этих систем. Фотостабильные комплексы перспективны с точки зрения использования их в качестве люминофоров и донорно-акцепторных систем фотовольтаики. Комплексы, разрушающиеся при лазерном воздействии, могут быть использованы в области нанотехнологий для лазерного синтеза гибридных наноструктур.

Выбор супрамолекулярных систем с биметаллическим ядром для изучения процессов лазерно-индуцированного разделения зарядов был остановлен на алкинил-фосфиновых металлоорганических комплексах в связи с их ярко выраженными внутримолекулярными переходами электронов между состояниями, локализованными на ядре и на лигандном окружении. Еще одним преимуществом является возможность сборки такой супрамолекулярной системы с различным составом ядра без изменения общего строения системы. Самосборка таких супрамолекулярных систем обеспечивается за счет электростатического взаимодействия между компонентами. Сила взаимодействия меняется при изменении биметаллического ядра системы, например ($Au_{10}Ag_{12}$) и ($Au_{10}Cu_{12}$), в которых энергия металлофильных взаимодействий существенно различается. Кроме того, супрамолекулярные системы позволяют внедрять в биметаллическое ядро галогенид-ионы и отслеживать влияние «тяжелого» атома на электронно-возбужденные состояния системы, в том числе состояния с разделенными зарядами. Известно, что использование галогенид-ионов увеличивает выход реакции самосборки (таблица 4.1) [201; 202]. Зависимость возбужденных электронных состояний от присутствия в составе ядра различных галогенов к настоящему времени плохо изучена и являлась предметом исследования в данной

работе. В том числе определялась роль лазерно-индуцированного состояния с разделенными зарядами в процессе разрушения супрамолекулярных систем.

Таблица 4.1 – Выход реакции самосборки супрамолекулярной системы с биметаллическим ядром.

Супрамолекулярная система	η, %
$[Au_{13}Ag_{12}(C_2Ph)_{20}(PPh_2(C_6H_4)3PPh_2)_3][PF_6]_5$	61
$[Au_{12}Ag_{12}(C_2Ph)_{18}Cl_3(PPh_2(C_6H_4)_3PPh_2)_3][PF_6]_3$	92
$[Au_{12}Ag_{12}(C_2Ph)_{18}Br_3(PPh_2(C_6H_4)_3PPh_2)_3][PF_6]_3$	89

4.1 Возбужденные состояния супрамолекулярных систем с биметаллическим ядром

Супрамолекулярные системы с биметаллическим ядром – алкинил-фосфиновые супрамолекулярные металлоорганические комплексы – синтезированы на кафедре неорганической химии института химии СПбГУ в группе под руководством профессора Туника С.П. На рисунке 4.1 представлены схематические изображения исследуемых супрамолекулярных систем. Системы построены по принципу «палочки» в «пояске», связь между которыми осуществляется за счет металлофильных взаимодействий. Для проведения исследований спектральными методами супрамолекулярные системы растворялись в 1.2-дихлорэтане.

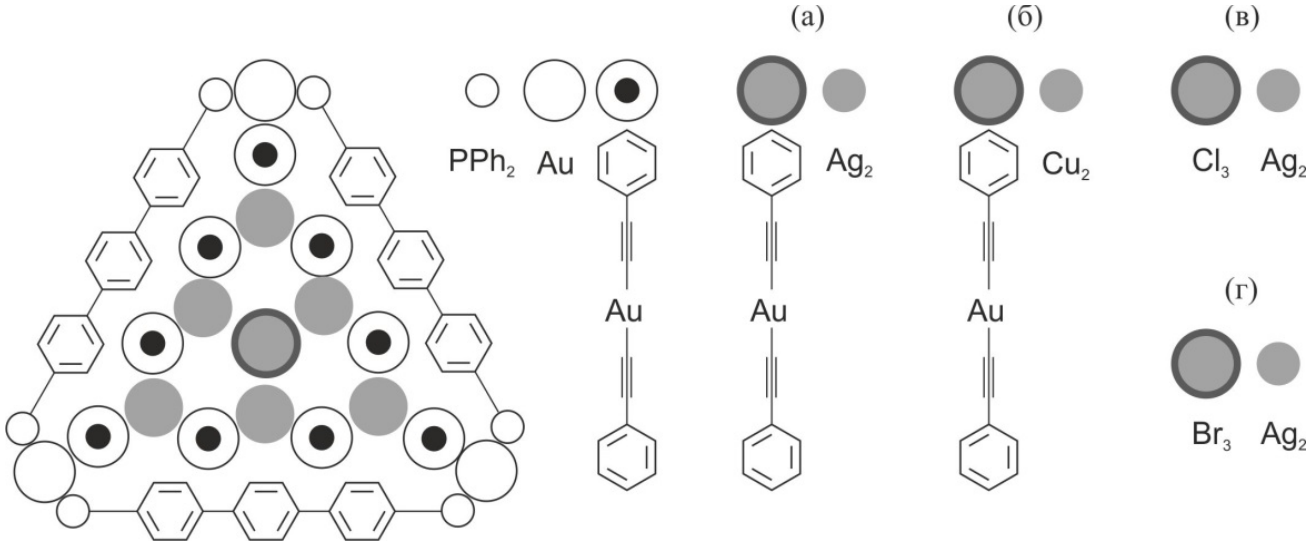

Рисунок 4.1 – Схематические изображения супрамолекулярных систем с биметаллическим ядром: (а) ($Au_{10}Ag_{12}$), (б) ($Au_{10}Cu_{12}$) [203], (в) ($Au_9Ag_{12}Cl_3$), (г) ($Au_9Ag_{12}Br_3$) [202]

Указанные выше супрамолекулярные системы растворимы в полярных растворителях. Критериями выбора растворителя в данной работе служили диапазон оптической прозрачности растворителя и долгое время жизни (не менее двух суток) супрамолекулярных систем в растворе при стандартных условиях без оптического облучения. Достаточная химическая устойчивость супрамолекулярных систем в растворе, необходимая для изучения возбужденных электронных состояний спектральными методами, наблюдается в следующих растворителях: ацетон, 1.2-дихлорэтан и ацетофенон. На рисунке 4.2 представлены спектры поглощения ацетона, 1.2-дихлорэтана и ацетофенона, измеренные в стандартной оптической кювете (толщина 1 см, материал – плавленый кварц). Как видно из рисунка, наибольшим окном прозрачности из представленных растворителей обладает 1.2-дихлорэтан. Таким образом, 1.2-дихлорэтан удовлетворяет представленным выше критериям, поэтому был выбран в данной работе в качестве растворителя супрамолекулярных систем.

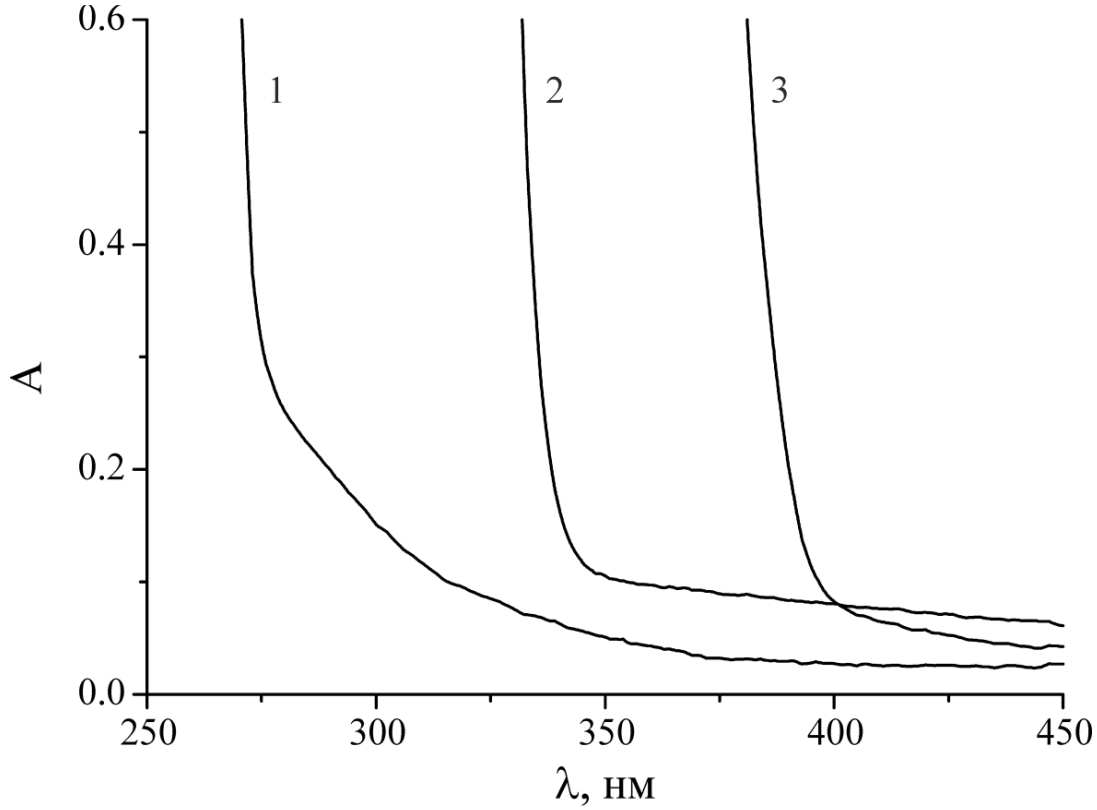

Рисунок 4.2 – Спектры поглощения 1.2-дихлорэтана (кривая 1), ацетона (кривая 2) и ацетофенона (кривая 3).

Супрамолекулярные системы с биметаллическим ядром растворялись в 1.2-дихлорэтане при стандартных условиях с концентрацией 1 мг/мл. Полученные растворы всех исследуемых супрамолекулярных систем прозрачные без видимого наличия взвеси. Готовые растворы хранились в герметично закрытых пробирках в шкафу без доступа света.

Энергия оптических переходов из основного состояния супрамолекулярных систем в возбужденные измерялась методом спектрофотометрии. На рисунке 4.3 представлены спектры поглощения растворов исследуемых супрамолекулярных систем.

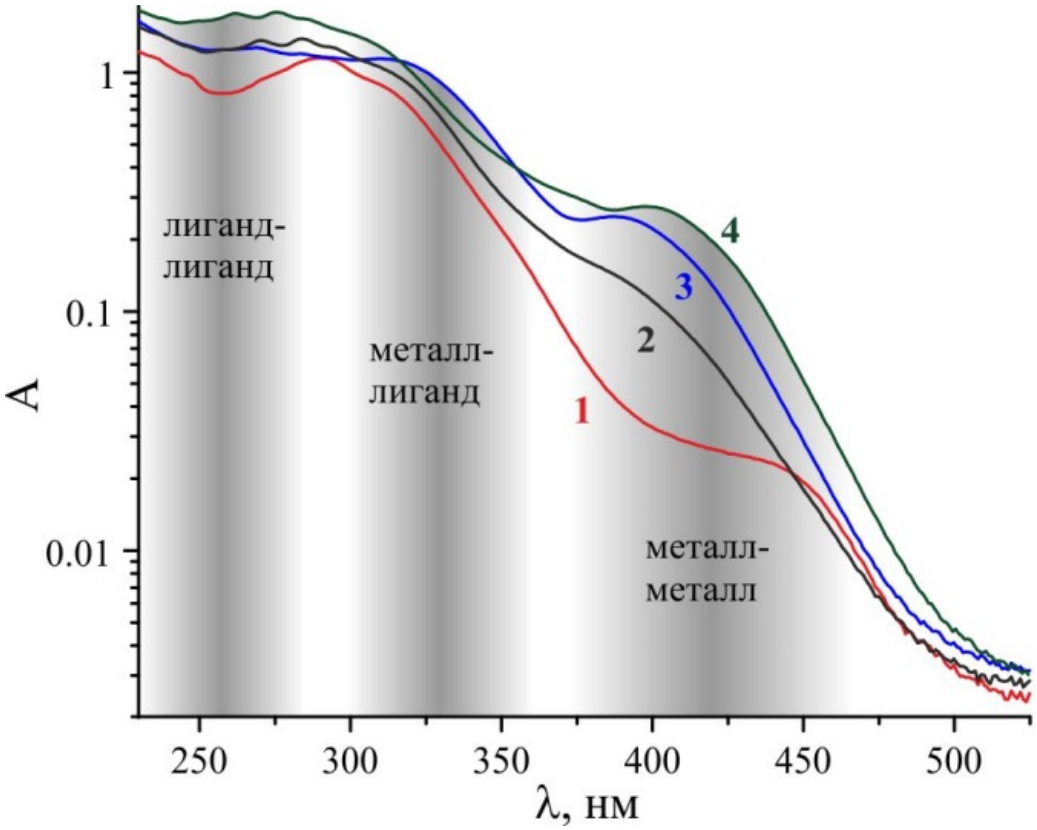

Рисунок 4.3 – Спектры поглощения растворов супрамолекулярных систем с биметаллическим ядром в 1.2-дихлорэтане (концентрация 0.01 мг/мл). Ядро супрамолекулярных систем: (1) ($Au_{10}Cu_{12}$), (2) ($Au_{10}Ag_{12}$), (3) ($Au_9Ag_{12}Cl_3$), (4) ($Au_9Ag_{12}Br_3$).

На спектрах всех исследуемых образцов супрамолекулярных систем хорошо видны три полосы поглощения. Согласно расчетным данным по методу функционала плотности [204][205], полосу в спектральной области 360-450 нм можно отнести к электронному переходу между орбиталями, локализованными на металлическом ядре супрамолекулярной системы, в области 250-290 нм – между орбиталями, локализованными на лигандном окружении, в области 290-360 нм – электронный переход, сопровождающийся внутримолекулярным процессом переноса электрона при переходе электрона с орбитали, локализованной на металлическом ядре на орбиталь, локализованную на лигандном окружении.

В спектре поглощения раствора супрамолекулярной системы $[Au_{13}Cu_{12}(C_2Ph)_{20}(PPh_2(C_6H_4)_3PPh_2)_3][PF_6]_5$ в 1.2-дихлорэтане полоса, соответствующая электронному переходу между орбиталями, локализованными

на металлическом ядре, существенно меньше, чем для остальных образцов супрамолекулярных систем. Структура комплекса данной системы полностью совпадает со структурой комплекса $[Au_{13}Ag_{12}(C_2Ph)_{20}(PPh_2(C_6H_4)_3PPh_2)_3][PF_6]_5$, отличием является только состав ядра: $Au_{10}Cu_{12}$ и $Au_{10}Ag_{12}$. Таким образом, причина изменения физико-химических свойств металлоорганических комплексов вероятнее всего связана с изменением энергии металлофильных связей при изменении состава ядра в супрамолекулярной системе.

В работе [206] приведены сравнительные данные результатов теоретических расчетов, проведенных различными методами, и экспериментальных результатов измерения энергии диссоциации димерных металлических кластеров (Таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Сравнение расчетных и экспериментальных данных энергии диссоциации для димерных металлических кластеров [206].

Метод	Au-Ag	Au-Cu
B3LYP	44	50
CAM-B3LYP	43	48
BP86	50	57
MP2	58	65
CCSD(T)	46	53
Эксперимент	48±2	54±2

Как видно из таблицы, несмотря на достаточно большой разброс данных, полученных разными методами, во всех расчетных и экспериментальных данных энергия разрыва связи для золото-медных димерных кластеров выше, чем для золото-серебряных. Аналогичная зависимость наблюдается для энергии разрыва связи двухатомных молекул [207]: 202±9 кДж/моль и 227±1 кДж/моль для Au-Ag и Au-Cu соответственно. Таким образом, при переходе от золото-серебряного ядра к золото-медному энергия связей в ядре увеличивается.

Селективное оптическое возбуждение позволяет индивидуально исследовать различные возбужденные состояния. Для лазерно-индуцированного возбуждения супрамолекулярных систем с биметаллическим ядром использовался перестраиваемый по длине волны импульсный твердотельный лазер с частотой следования импульсов 10 Гц и энергией в импульсе 2 мДж. Диаметр лазерного луча составлял 5 мм. При возбуждении в полосу поглощения, соответствующую переходу электрона между орбиталями металлического ядра, обнаружено, что в пределах времени облучения (30 мин) не наблюдается разрушения супрамолекулярных систем (спектры поглощения всех исследуемых образцов супрамолекулярных систем не меняются (рисунок 4.4)).

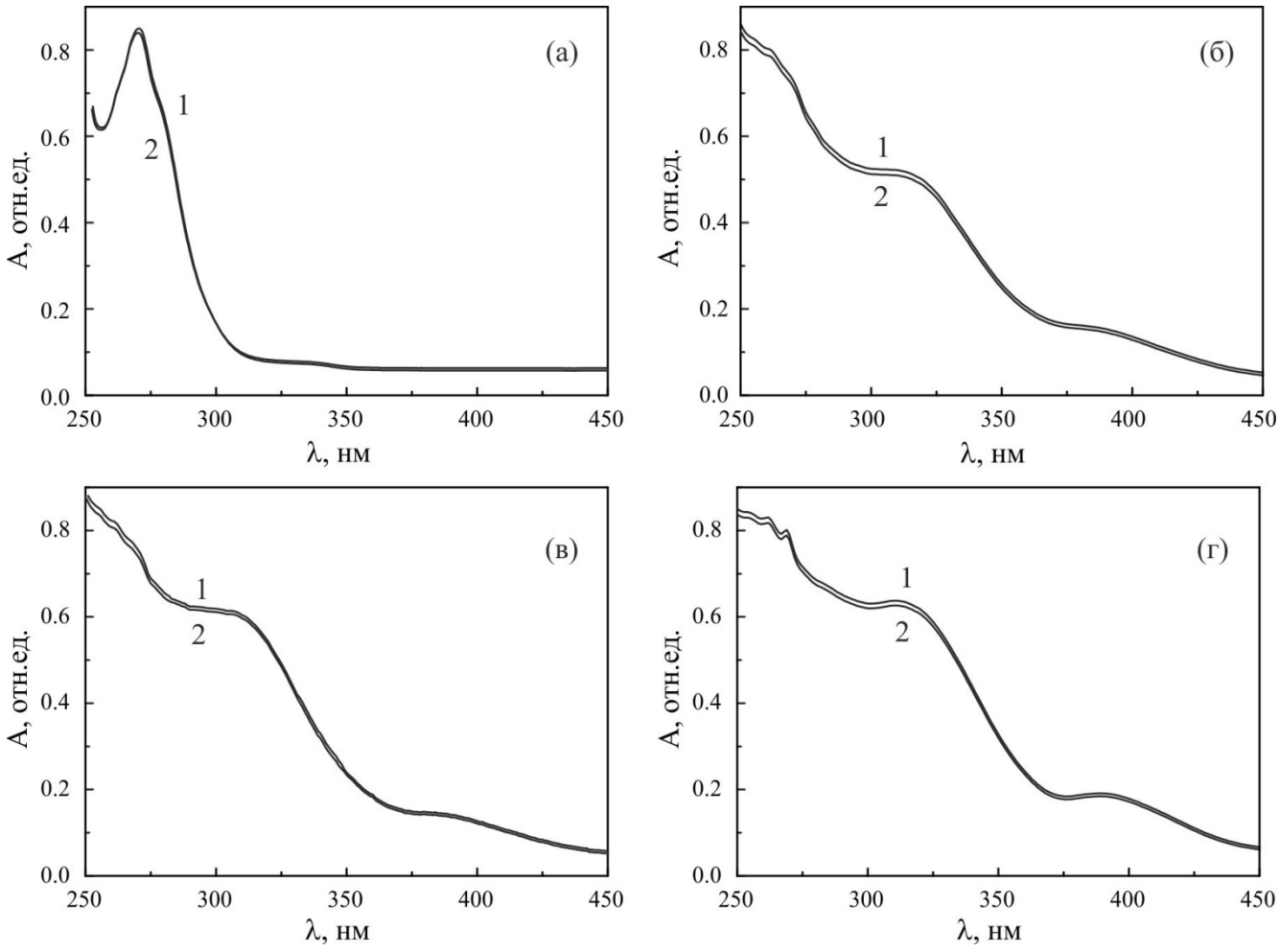

Рисунок 4.4 – Спектры поглощения до (кривые 1) и после (кривые 2) лазерного облучения супрамолекулярных систем с биметаллическим ядром. Ядро супрамолекулярных систем: (а) ($Au_{10}Cu_{12}$), (б) ($Au_{10}Ag_{12}$), (в) ($Au_9Ag_{12}Cl_3$), (г) ($Au_9Ag_{12}Br_3$). Время облучения 30 мин, длина волны лазера 400 нм.

При лазерном возбуждении супрамолекулярных систем с биметаллическим ядром наблюдается люминесценция в видимом диапазоне. При этом, люминесценцию можно рассматривать как один из каналов релаксации электронно-возбужденного состояния, в том числе состояния с разделенными зарядами. Спектры люминесценции всех исследуемых супрамолекулярных систем имеют широкую полосу в области 550 нм (рисунке 4.5) (длина волны возбуждения 390 нм). Как видно из представленных спектров, наблюдается небольшой сдвиг положения максимума полосы люминесценции в коротковолновую область спектра в ряду супрамолекулярных систем с биметаллическим ядром: (Au-Ag) – (Au-Cu) – (Au-Ag-Cl) – (Au-Ag-Br).

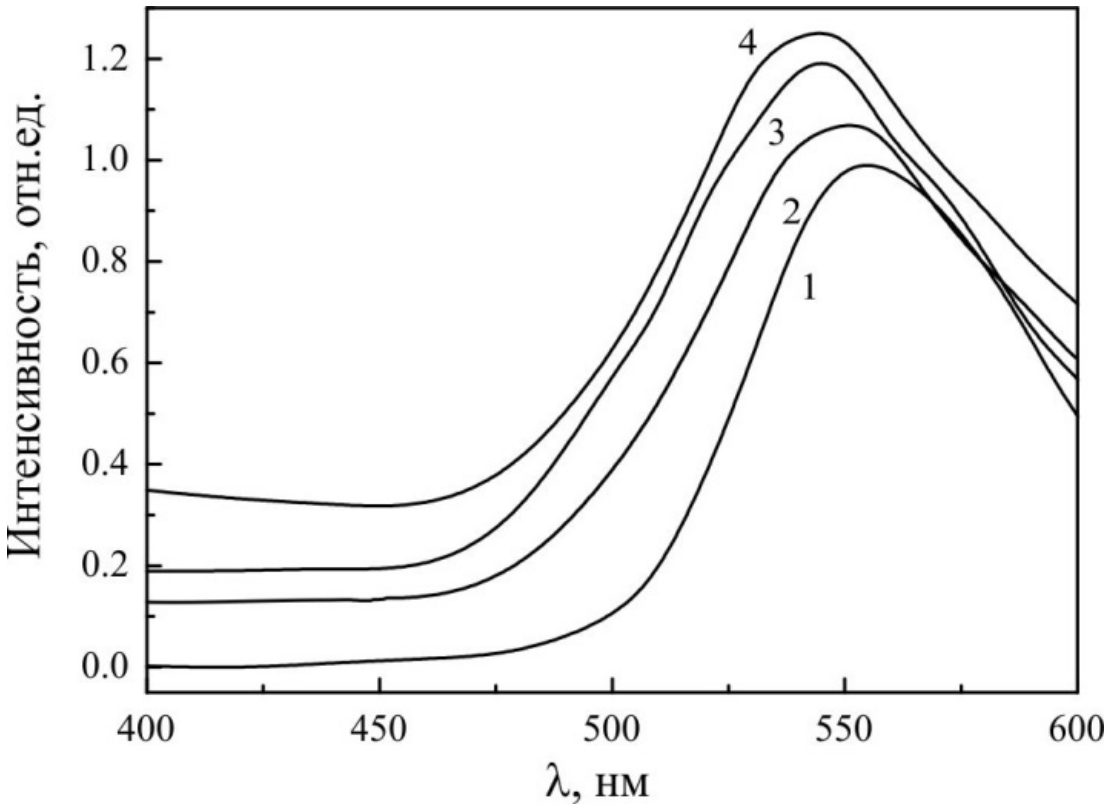

Рисунок 4.5 – Спектры люминесценции растворов супрамолекулярных систем в 1.2-дихлорэтане. Ядро супрамолекулярных систем: (1) ($Au_{10}Ag_{12}$), (2) ($Au_{10}Cu_{12}$), (3) ($Au_9Ag_{12}Cl_3$), (4) ($Au_9Ag_{12}Br_3$)

Длина волны возбуждения 390 нм.

При лазерном возбуждении супрамолекулярных систем излучение с длиной волны 400 нм (переход электронов между орбиталями, локализованными на

металлическом ядре) и 325 нм (сопровождается переносом электрона с ядра на лигандное окружение) спектры люминесценции комплексов полностью совпадают (на рисунке 4.6 приведен пример для раствора супрамолекулярной системы $[Au_{13}Ag_{12}(C_2Ph)_{20}(PPh_2(C_6H_4)_3PPh_2)_3][PF_6]_5$ в 1.2-дихлорэтане). Таким образом, канал излучательной релаксации электронно-возбужденных состояний идет через состояние нижней незаполненной молекулярной орбитали вне зависимости от первоначальной энергии возбужденного электронного состояния.

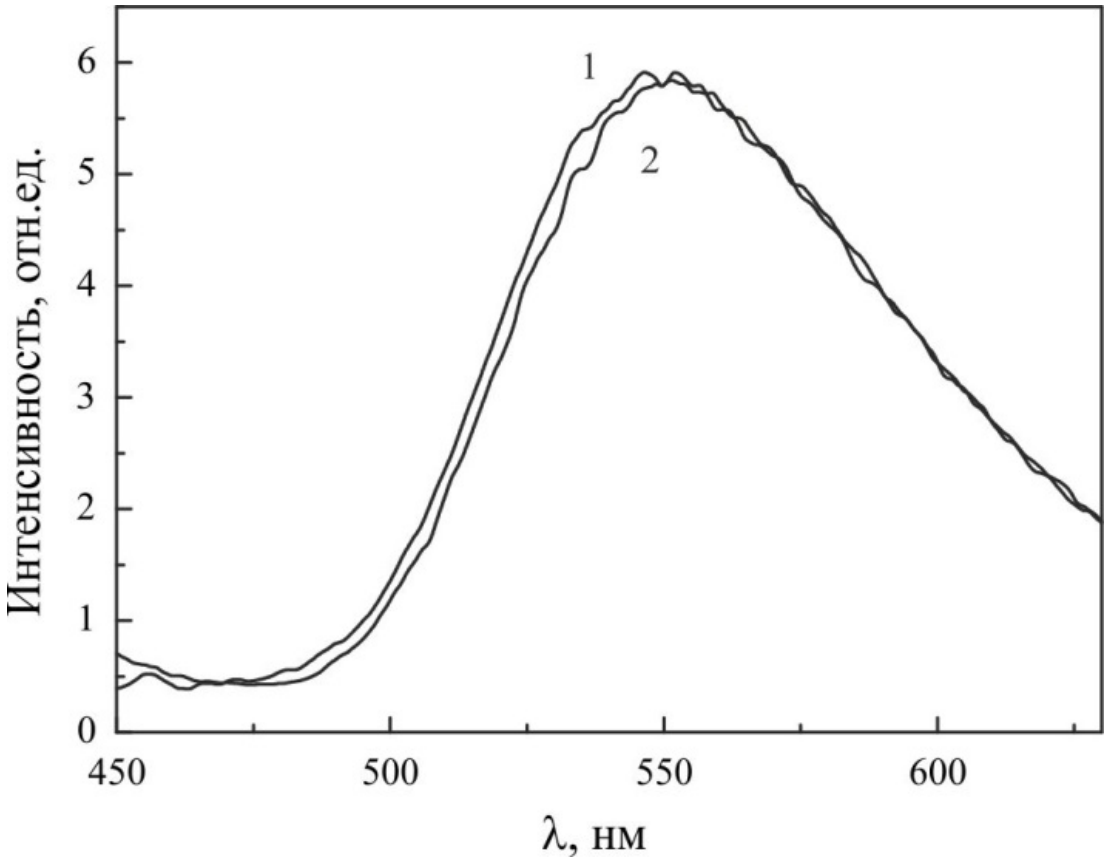

Рисунок 4.6 – Спектры люминесценции раствора супрамолекулярной системы с ядром ($Au_{13}Ag_{12}$) в 1.2-дихлорэтане при лазерном возбуждении с длинами волн 400 нм (1) и 325 нм (2).

Вклад излучательной релаксации в общую схему конверсии электронно-возбужденных состояний исследуемых систем определялся путем измерения квантового выхода люминесценции. В таблице 4.3 представлены значения квантового выхода люминесценции φ растворов супрамолекулярных систем в 1.2-дихлорэтане при возбуждении оптическим излучением с длиной волны 330 нм.

Как видно из таблицы, квантовый выход люминесценции для всех исследуемых образцов очень низкий (не превышает 0.3%). Таким образом, люминесценция не является основным каналом конверсии электронно-возбужденных состояний супрамолекулярных систем с биметаллическим ядром.

Таблица 4.3 – Квантовый выход люминесценции φ растворов исследуемых супрамолекулярных систем в 1.2-дихлорэтане. Длина волны возбуждения 330 нм.

Ядро супрамолекулярной системы	φ, %
$(Au_{10}Cu_{12})$	0.28±0.03
$(Au_{10}Ag_{12})$	0.27±0.03
$(Au_9Ag_{12}Cl_3)$	0.17±0.02
$(Au_9Ag_{12}Cl_3)$	0.12±0.02

4.2 Лазерно-индуцированное разрушение супрамолекулярных систем с биметаллическим ядром

При лазерном возбуждении супрамолекулярных систем с биметаллическим ядром в полосу поглощения в области 330 нм, сопровождаемой внутримолекулярным переносом электрона с орбитали, локализованной на металлическом ядре, на орбиталь, локализованную на лигандном окружении, наблюдается изменение спектров поглощения для всех исследуемых образцов супрамолекулярных систем [208; 209], за исключением системы с золото-медным ядром $Au_{13}Cu_{12}(C_2Ph)_{20}(PPh_2(C_6H_4)_3PPh_2)_3][PF_6]_5$. На рисунке 4.7 представлены спектры поглощения растворов всех исследуемых супрамолекулярных систем до и после облучения лазерным излучением с длиной волны 325 нм в течение 15 мин. Как видно из рисунка 4.7, полоса поглощения, соответствующая переходу электрона между орбиталями, локализованными на металлическом ядре, исчезает, что свидетельствует о разрешении супрамолекулярных систем. На вставке для

образцов супрамолекулярных систем $[Au_{13}Ag_{12}(C_2Ph)_{20}(PPh_2(C_6H_4)_3PPh_2)_3][PF_6]_5$, $[Au_{12}Ag_{12}(C_2Ph)_{18}Cl_3(PPh_2(C_6H_4)_3PPh_2)_3][PF_6]_3$ и $[Au_{12}Ag_{12}(C_2Ph)_{18}Br_3(PPh_2(C_6H_4)_3PPh_2)_3][PF_6]_3$ представлены увеличенные области спектров поглощения, на которых хорошо видна широкая полоса, появляющаяся после лазерного воздействия на исследуемые системы [208–211]. Эта полоса связана с плазмонным поглощением на наночастицах золото-серебро, формирующихся после разрушения супрамолекулярных систем.

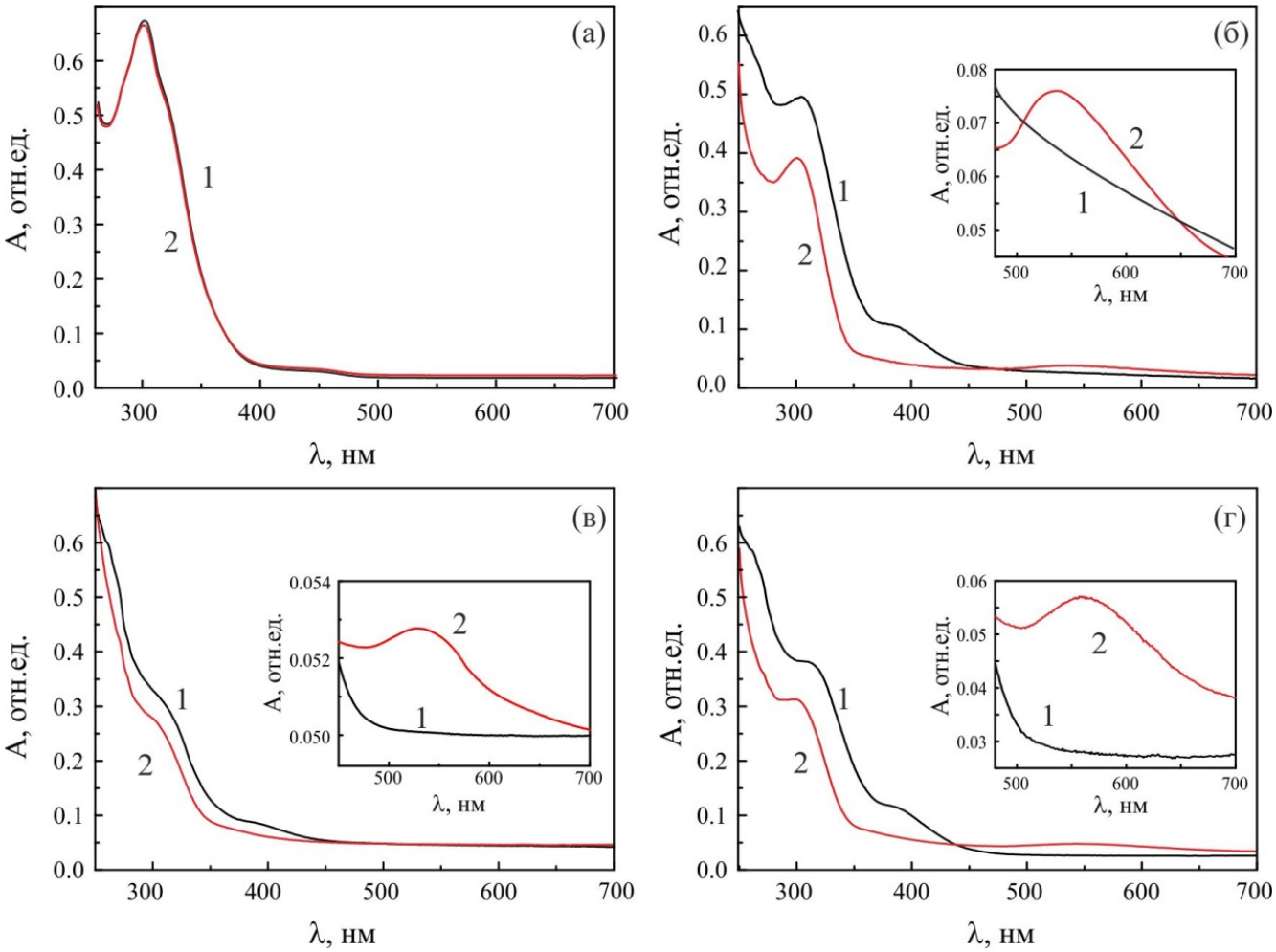

Рисунок 4.7 – Спектры поглощения растворов супрамолекулярных систем в 1.2-дихлорэтане до (кривая 1) и после (кривая 2) воздействия лазерным излучением с длиной волны 325 нм в течение 15 мин. На вставке увеличенная часть спектров. Ядро супрамолекулярных систем: (а) $(Au_{10}Cu_{12})$, (б) $(Au_{10}Ag_{12})$, (в) $(Au_9Ag_{12}Cl_3)$, (г) $(Au_9Ag_{12}Br_3)$.

Как указано выше, спектр поглощения супрамолекулярной системы с золото-медным ядром не меняется при возбуждении в полосу поглощения в области 330 нм. Таким образом, данная система не разрушается при лазерном возбуждении с длиной волны 325 нм. Наиболее вероятно, повышенная фотостабильность данной супрамолекулярной системы по сравнению с системами с золото-серебряным ядром обусловлена большей энергией металлофильных связей Au-Cu по сравнению с Au-Ag.

Таким образом, обнаружено, что при лазерном возбуждении излучением с длиной волны 325 нм, сопровождающемся внутримолекулярным переносом электрона, супрамолекулярные системы $[Au_{13}Ag_{12}(C_2Ph)_{20}(PPh_2(C_6H_4)3PPh_2)_3][PF_6]_5$, $[Au_{12}Ag_{12}(C_2Ph)_{18}Cl_3(PPh_2(C_6H_4)_3PPh_2)_3][PF_6]_3$ и $[Au_{12}Ag_{12}(C_2Ph)_{18}Br_3(PPh_2(C_6H_4)_3PPh_2)_3][PF_6]_3$ разрушаются, в то время как при электронных переходах между орбиталями, локализованными на металлическом ядре, разрушения супрамолекулярных систем не наблюдается.

При исследовании лазерно-индуцированного разрушения физических систем основным количественным параметром оценки эффективности процесса является квантовый выход разрушения. Определение квантового выхода процесса разрушения исследуемых супрамолекулярных систем позволяет определить влияние лазерно-индуцированного состояния с разделенными зарядами на процесс разрушения, т.е. получить некоторые характеристики фотостабильности исследуемых супрамолекулярных систем в зависимости от ядра системы.

Для измерения квантового выхода процесса разрушения растворы супрамолекулярных систем облучались до полного исчезновения в спектре поглощения полосы в области 330 нм, соответствующей оптическим переходам электронов между состояниями, локализованными на ядре системы. Облучение осуществлялось непрерывным лазерным излучением с длиной волны 325 нм, мощностью 10 мВт. Через каждые 15 секунд измерялись спектры поглощения. Затем, используя свойства аддитивности оптической плотности, из всех спектров поглощения вычитался спектр поглощения раствора после полного разрушения

супрамолекулярных систем. Данная методика предложена в работе на основе следующих допущений:

- в результате лазерно-индуцированного разрушения супрамолекулярной системы не происходит образование продуктов, обладающих собственным поглощением в спектральной области 250 – 450 нм;
- поглощение света в диапазоне 250 – 450 нм отдельными фрагментами не меняется при разрушении супрамолекулярной системы, т.е. спектры поглощения фрагментов одинаковы как в составе, так и вне супрамолекулярной системы;
- переходы электрона между орбиталями, локализованными на металлическом ядре системы, и при переходе с орбитали, локализованной на металлическом ядре, на орбиталь, локализованную на лигандном окружении, являются результатом синергетического эффекта, т.е. отражаются только на спектрах неразрушенных супрамолекулярных систем.

Предложенная методика расчета молярного коэффициента поглощения может считаться достоверной, если все обнаруженные полосы поглощения имеют одинаковую монотонную зависимость от времени лазерно-индуцированного разложения. Таким образом, достоверность предложенной методики будет проверена после получения кривых зависимости оптической плотности поглощения от времени лазерно-индуцированного разложения. Согласно предложенной методике получены спектры поглощения, которые имеют отношение только к неразложившимся супрамолекулярным системам в растворе. На рисунке 4.8 для примера представлены спектры поглощения раствора супрамолекулярной системы $[Au_{13}Ag_{12}(C_2Ph)_{20}(PPh_2(C_6H_4)_3PPh_2)_3][PF_6]_5$ в 1.2-дихлорэтане при различном времени облучения непрерывным лазером с длиной волны 325 нм и мощностью 10 мВт. Как видно из рисунка, наблюдается монотонное уменьшение оптической плотности с увеличением времени лазерного воздействия.

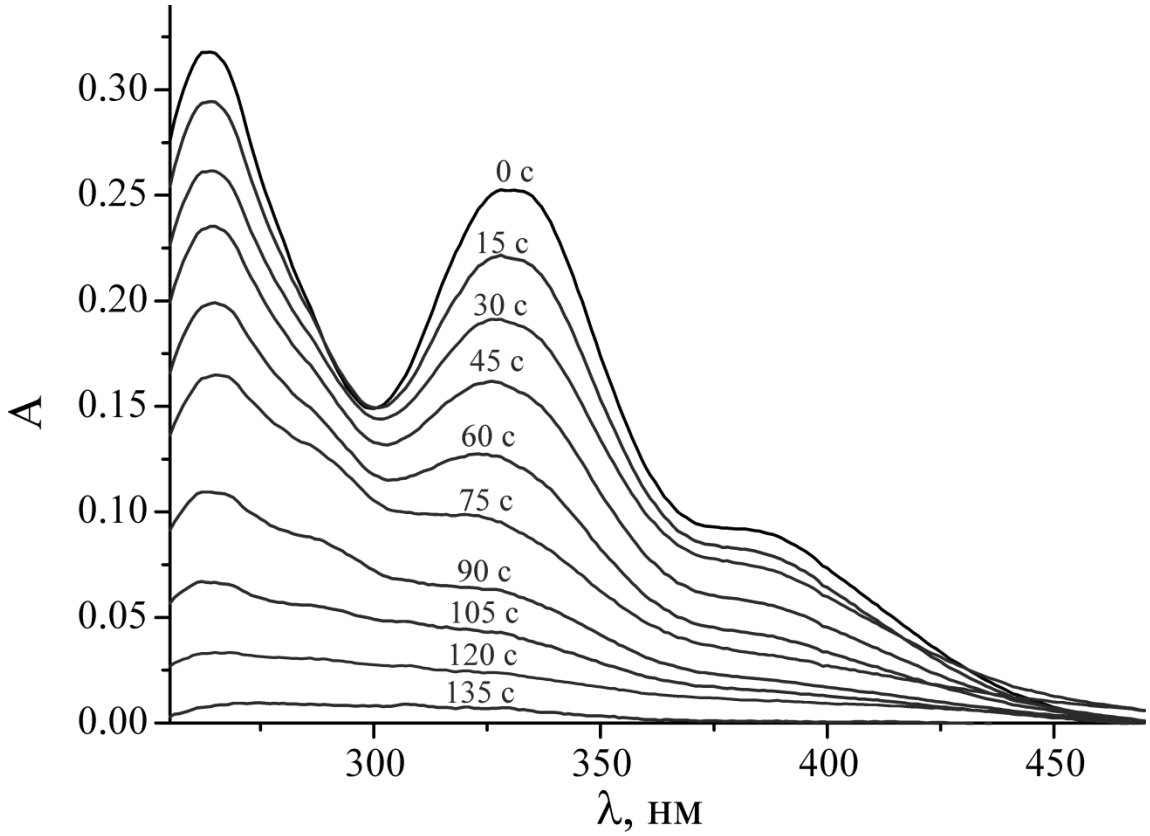

Рисунок 4.8 – Спектры поглощения раствора супрамолекулярной системы с ядром ($Au_{13}Ag_{12}$) в 1.2-дихлорэтане после воздействия лазерным излучением с длиной волны 325 нм в течение различного времени.

Определение оптической плотности для всех полос поглощения проводилось после аппроксимации представленных на рисунке 4.8 спектров функцией, представляющей собой сумму трех гауссовых полос. Результат аппроксимации одного из спектров поглощения представлен на рисунке 4.9. Как видно из рисунка, экспериментальная кривая с высокой точностью аппроксимируется тремя гауссовыми функциями. Из параметров аппроксимации определены положения максимумов полос поглощения и значения оптических плотностей. При лазерно-индуцированном разрушении концентрация молекул уменьшается и уменьшается оптическая плотность, при этом положения максимумов полос поглощения, соответствующих различным электронным переходам, не должны изменяться. Таким образом, полученные из аппроксимации значения положения максимумов могут служить оценкой достоверности аппроксимации.

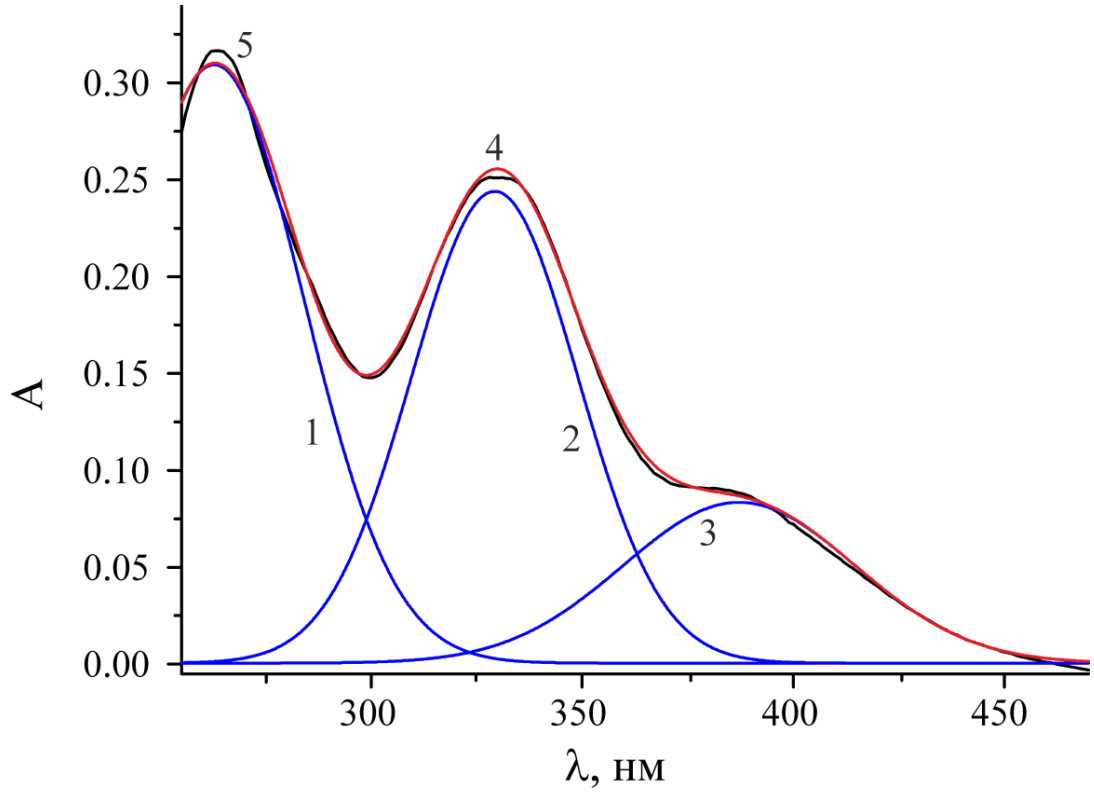

Рисунок 4.9 – Разложение спектра поглощения (5 черная кривая) на гауссовы функции (1-3 синие кривые) и результат аппроксимации (4 красная кривая).

На рисунке 4.10 представлены зависимости положения максимумов полос поглощения, полученных из аппроксимации гауссовыми функциями, от времени облучения лазерным излучением. Как видно из рисунка 4.10, полученные из аппроксимации значения положения максимумов полос поглощения практически не меняются за время облучения 90 с.

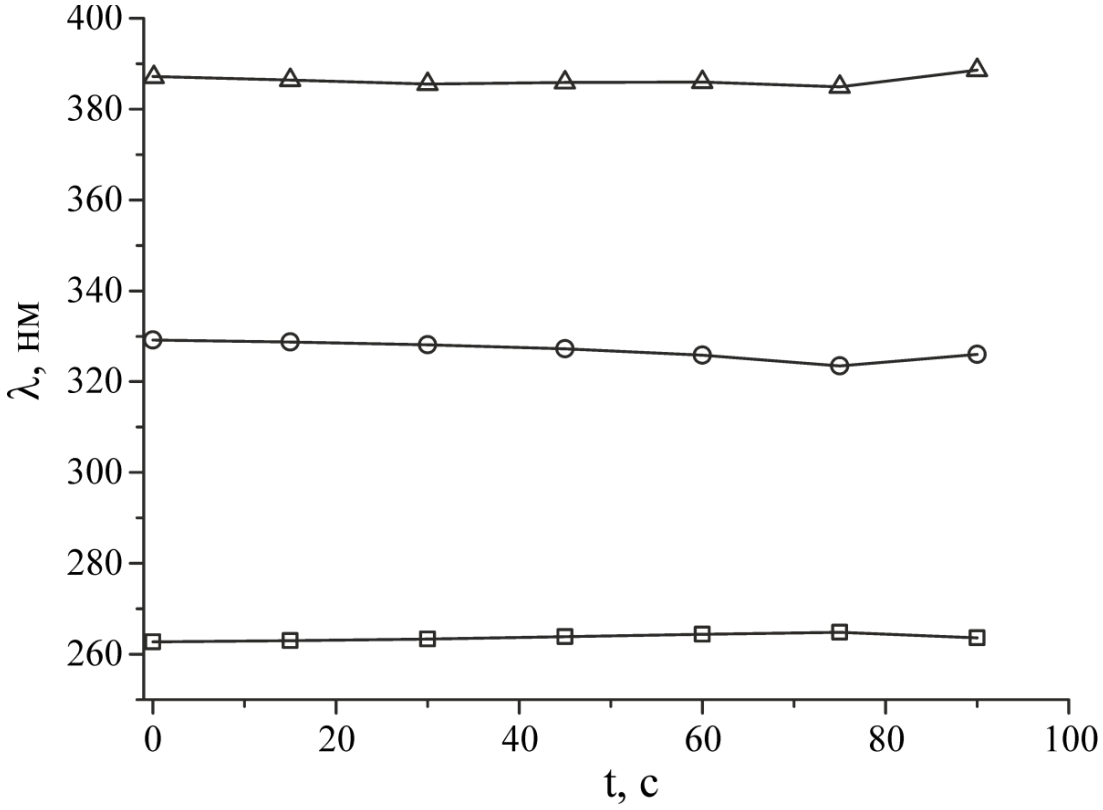

Рисунок 4.10 – Зависимость положения максимума полос поглощения раствора супрамолекулярной системы с ядром ($Au_{13}Ag_{12}$) в 1.2-дихлорэтане, полученных из аппроксимации гауссовыми функциями, от времени лазерного воздействия.

Таким образом, можно считать достоверными и аппроксимацию в целом и полученные из нее значения оптической плотности. Зависимости оптической плотности для трех полос поглощения от времени облучения растворов супрамолекулярных систем в 1.2-дихлорэтане лазером с длиной волны 325 нм представлены на рисунке 4.11. Оптическая плотность всех трех наблюдаемых полос поглощения линейно зависит от времени облучения. Таким образом, предложенная методика определения молярного коэффициента поглощения при электронных переходах, характерных для неразрушенных супрамолекулярных систем, может считаться применимой к алкинил-фосфиновым металлоорганическим комплексам типа «палочки» в «пояске» с биметаллическим ядром.

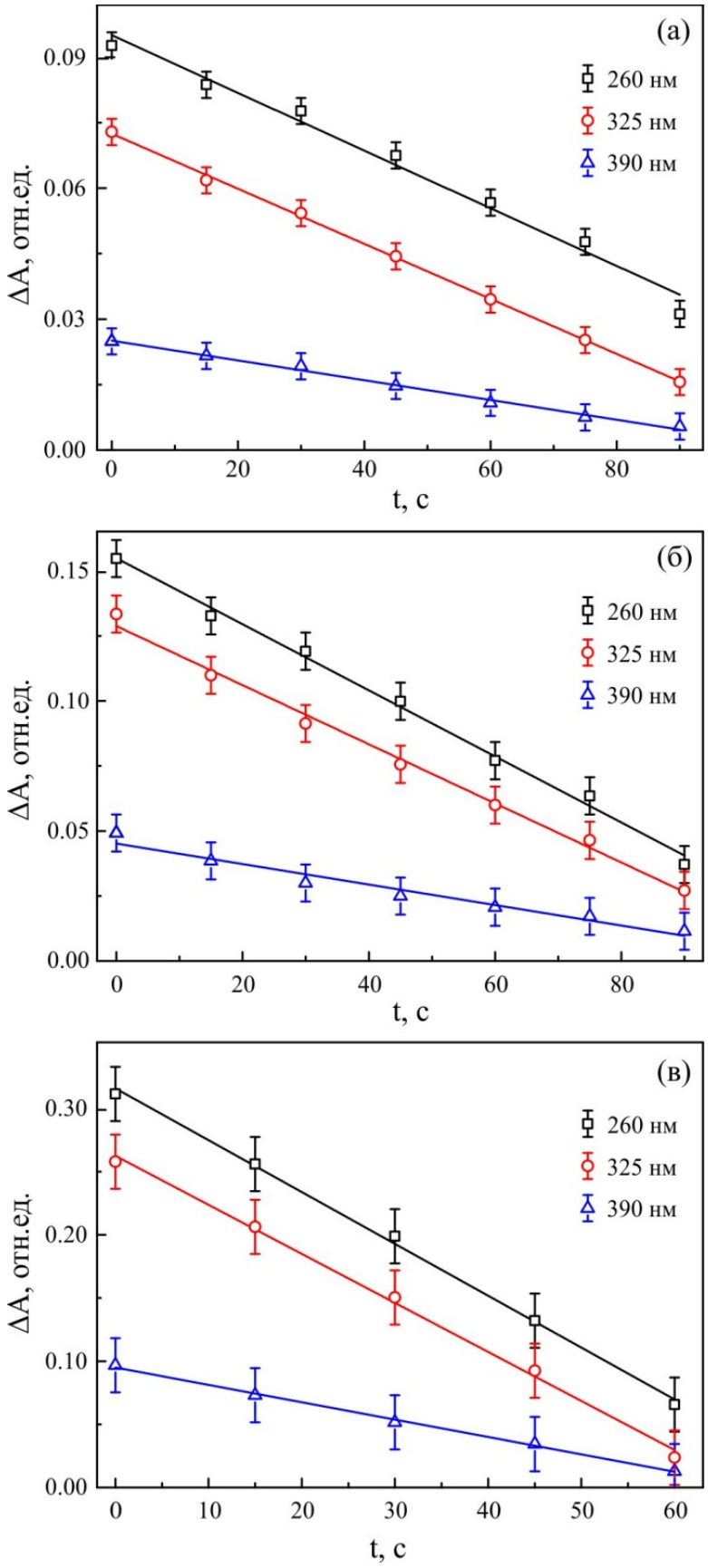

Рисунок 4.11 – Зависимость оптической плотности растворов систем в 1.2-дихлорэтане от времени облучения 325 нм лазером.

Ядро супрамолекулярных систем: (а) ($Au_{10}Ag_{12}$), (б) ($Au_9Ag_{12}Cl_3$), (в) ($Au_9Ag_{12}Br_3$).

Как видно из рисунка 4.11, оптическая плотность раствора супрамолекулярной системы $[Au_{13}Ag_{12}(C_2Ph)_{20}(PPh_2(C_6H_4)_3PPh_2)_3][PF_6]_5$ в 1.2-дихлорэтане на длине волны облучения 325 нм линейно уменьшается со временем облучения. Известно, что при такой линейной зависимости квантовый выход разрушения определяется согласно следующему выражению:

$$\Phi = \frac{\Delta A_t}{\varepsilon l I_0 \int_0^{\tau}\left(1-10^{-A_\lambda(t)}\right)dt} \quad (4.1)$$

где $\varepsilon = A/lc$ – молярный коэффициент поглощения света, I_0 – интенсивность поглощенного света, τ – время облучения, ΔA_t – изменение оптической плотности раствора, l – длина оптического пути, $A_\lambda(t)$ – временная зависимость оптической плотности раствора на длине волны облучения λ. Экспериментально определенные значения молярного коэффициента поглощения и квантового выхода лазерно-индуцированного разрушения исследуемых супрамолекулярных систем представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Значения молярной массы М, молярного коэффициента поглощения ε и квантового выхода Ф лазерно-индуцированного разрушения супрамолекулярных систем при возбуждении лазером 325 нм.

Ядро супрамолекулярной системы	М, моль/л	$\varepsilon \times 10^4$, л/см·моль	Ф, %
$(Au_{10}Ag_{12})$	8416,72	5,8±0,2	0,52±0,03
$(Au_9Ag_{12}Cl_3)$	8326,25	8,8±0,2	0,35±0,02
$(Au_9Ag_{12}Cl_3)$	8459,75	19,2±0,2	0,28±0,02

Как видно из таблицы, несмотря на то, что молярный коэффициент поглощения супрамолекулярных систем с галогенид-ионами больше, чем для системы с золото-серебряным ядром, квантовый выход лазерно-индуцированного разрушения систем меньше. Причем для супрамолекулярных систем с бромом обнаруженные изменения имеют большие значения, чем для систем с хлором. Известно, что атомы брома могут выступать «тушителями» различных процессов,

обусловленных конверсией возбужденных электронных состояний. В том числе существенно может уменьшаться время жизни состояния с разделенными зарядами. Если квантовый выход лазерно-индуцированного разрушения зависит от времени жизни состояния с разделенными зарядами, обусловленным составом ядра супрамолекулярной системы, то должна быть корреляция между их значениями. Для проверки подобной корреляции измерены времена жизни возбужденных состояний методами спектроскопии с временным разрешением.

4.3 Роль лазерно-индуцированного переноса электронов в процессе разрушения супрамолекулярных систем с биметаллическим ядром

Время жизни орбитали LUMO, заселяемой лазерным возбуждением электронов супрамолекулярных систем, измерялось двумя способами: по кинетике люминесценции и разностного поглощения. Для каждого исследуемого образца супрамолекулярной системы измерена кинетика люминесценции (оптический переход LUMO-HOMO) при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 355 нм и 400 нм. На рисунке 4.12 для примера приведены кинетические кривые при возбуждении с длиной волны 355 нм. Наблюдаемое время жизни определялось путем аппроксимации экспериментальных кривых одно экспоненциальной функцией:

$$I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \qquad (4.2)$$

где I – интенсивность люминесценции в момент времени t, I_0 – интенсивность люминесценции в момент прекращения возбуждения, τ – время жизни возбужденного состояния.

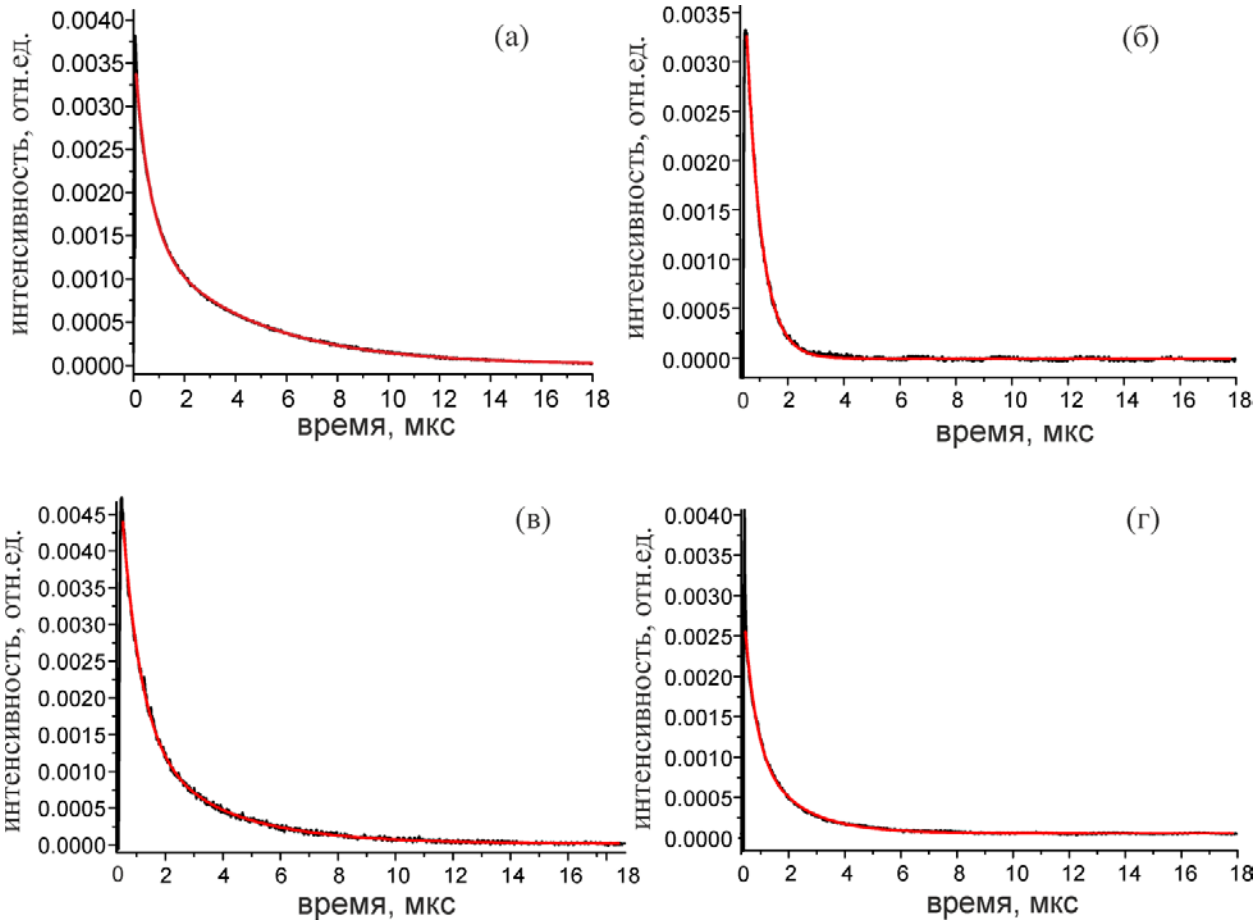

Рисунок 4.12 – Кинетические кривые затухания люминесценции растворов супрамолекулярных систем в 1.2-дихлорэтане. Ядро супрамолекулярных систем: (а) ($Au_{10}Ag_{12}$), (б) ($Au_{10}Cu_{12}$), (в) ($Au_9Ag_{12}Cl_3$), (г) ($Au_9Ag_{12}Br_3$). Длина волны возбуждения 355 нм, люминесценции 550 нм.

Обнаружено, что при лазерно-индуцированном переходе электронов между орбиталями, локализованными на металлическом ядре (длина волны накачки 400 нм), наблюдаемое время жизни нижней незаполненной молекулярной орбитали составляет сотни наносекунд, в то время как при лазерно-индуцированном переносе электронов с ядра на лигандное окружение (длина волны накачки 355 нм) время жизни около нескольких микросекунд (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Наблюдаемое время жизни нижней незаполненной молекулярной орбитали в супрамолекулярных системах при возбуждении с длиной волны 355 нм и 400 нм.

Ядро супрамолекулярной системы	Наблюдаемое время жизни, мкс	
	возбуждение 400 нм	возбуждение 355 нм
$(Au_{10}Cu_{12})$	0.54 ± 0.01	0.75 ± 0.02
$(Au_{10}Ag_{12})$	0.58 ± 0.01	4.17 ± 0.02
$(Au_9Ag_{12}Cl_3)$	0.71 ± 0.01	3.05 ± 0.05
$(Au_9Ag_{12}Cl_3)$	0.59 ± 0.01	1.97 ± 0.03

Как видно из таблицы 4.5, состав ядра супрамолекулярной системы оказывает слабое влияние на орбиталь возбужденного электронного состояния, локализованного на ядре. В то же время наблюдаемое время жизни состояния с разделенными зарядами сильно зависит от состава ядра супрамолекулярной системы и уменьшается в два раза при внедрении в ядро атомов брома. Кроме того, обнаружено, что для супрамолекулярной системы, в состав которой входят атомы золота и меди, не наблюдается люминесценции со временем жизни в микросекундном диапазоне.

Данные, полученные спектроскопией люминесценции с временным разрешением, согласуются с данными спектроскопии разностного поглощения. Спектры разностного поглощения получены методом наносекундной лазерной импульсной спектроскопии. Для всех исследуемых образцов супрамолекулярных систем, за исключением системы с золото-медным ядром, разностные спектры поглощения имеют схожий вид (для примера на рисунке 4.13 представлен спектр раствора супрамолекулярной системы $[Au_{13}Ag_{12}(C_2Ph)_{20}(PPh_2(C_6H_4)3PPh_2)_3][PF_6]_5$ в 1.2-дихлорэтане).

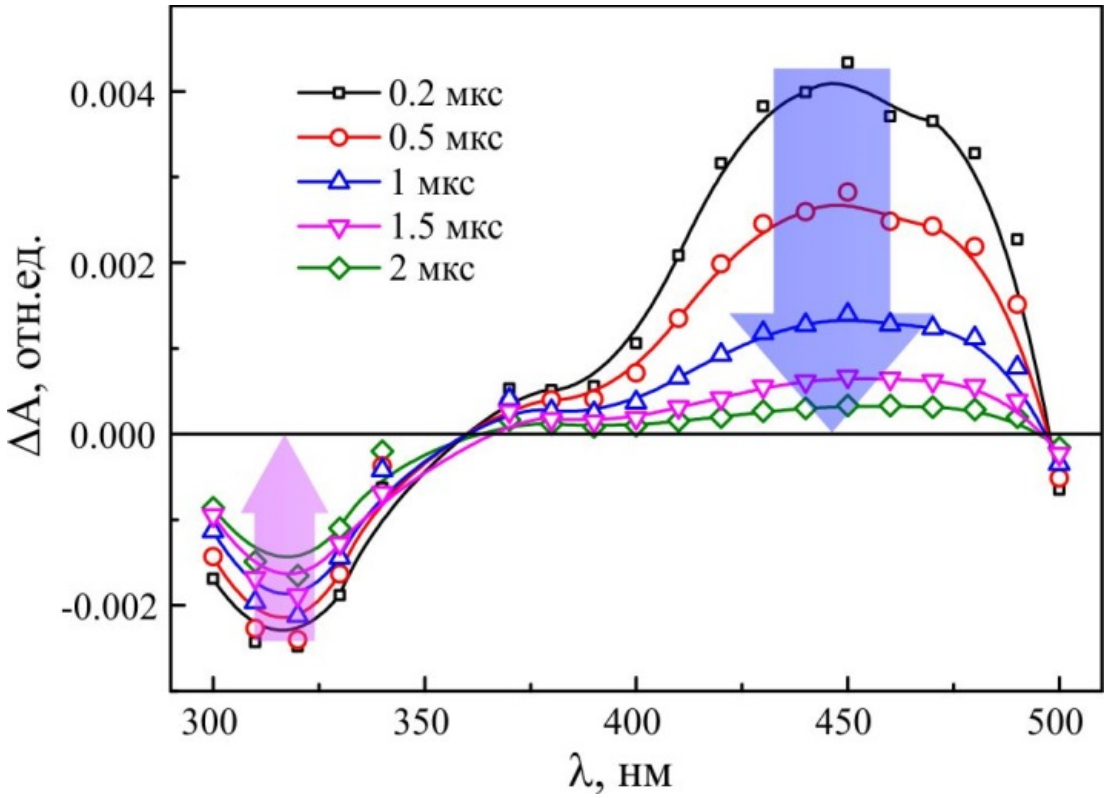

Рисунок 4.13 – Разностные спектры поглощения раствора супрамолекулярной системы с ядром ($Au_{13}Ag_{12}$) в 1.2-дихлорэтане через 500 нс после возбуждения лазерным импульсом с длиной волны 355 нм, длительностью 10 нс.

Как видно из спектра, после импульсного возбуждения супрамолекулярных систем в растворе появляется широкая полоса поглощения в области от 400 до 500 нм, а в области 320 нм появляется полоса с отрицательным поглощением. Длина волны возбуждения 355 нм, длительность импульса 10 нс, энергия импульса 2 мДж. Для идентификации полос измерены кинетические кривые разностного поглощения на длинах волн 440 нм (рисунок 4.14) и 320 нм (рисунок 4.15). По кинетическим кривым определены времена жизни возбужденных состояний путем аппроксимации одноэкспоненциальной функцией. Полученные значения для исследованных комплексов приведены в таблице 4.6.

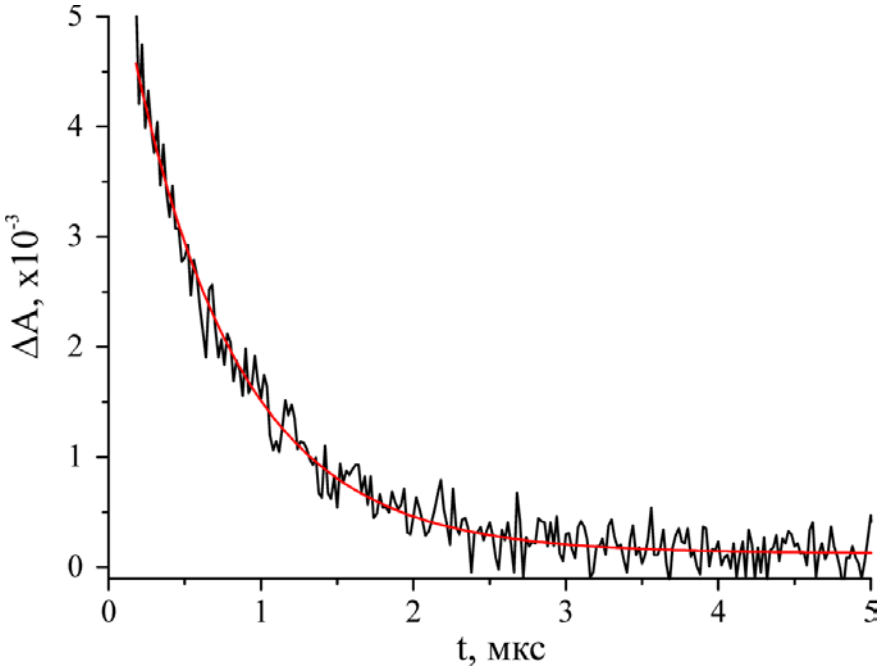

Рисунок 4.14 – Экспериментальная кривая изменения разностного поглощения раствора супрамолекулярной системы с ядром ($Au_{13}Ag_{12}$) в 1.2-дихлорэтане на длине волны 440 нм и аппроксимация экспоненциальной функцией.

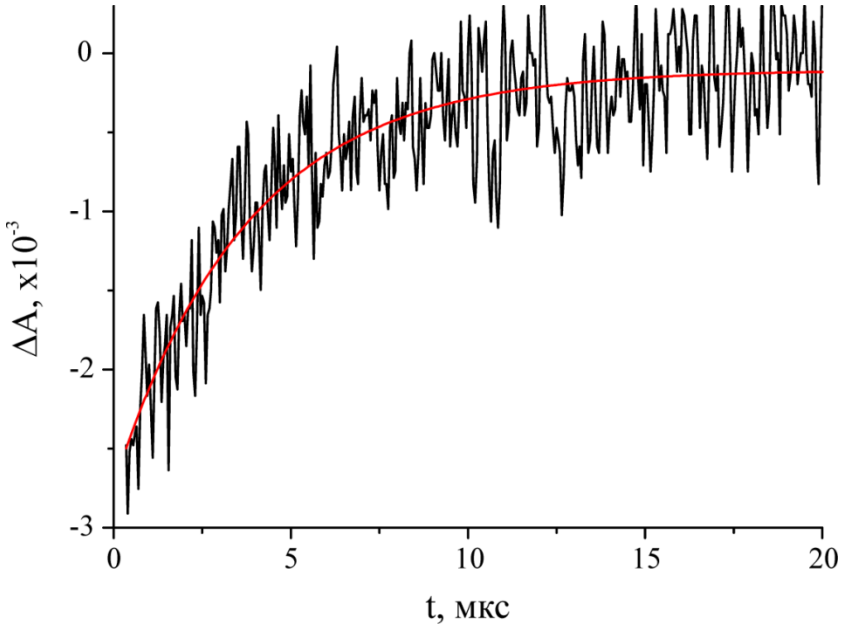

Рисунок 4.15 – Экспериментальная кривая изменения разностного поглощения раствора супрамолекулярной системы с ядром ($Au_{13}Ag_{12}$) в 1.2-дихлорэтане на длине волны 320 нм и аппроксимация экспоненциальной функцией.

Таблица 4.6 – Время жизни возбужденных состояний супрамолекулярных комплексов при лазерной накачке на длине волны 355 нм, определенное по кинетике спектра разностного поглощения на длине волны 440 нм и 320 нм.

Ядро супрамолекулярной системы	Время жизни, мкс	
	возбуждение 440 нм	возбуждение 320 нм
$(Au_{10}Ag_{12})$	0.7 ± 0.1	3.8 ± 0.3
$(Au_9Ag_{12}Cl_3)$	0.7 ± 0. 1	2.9 ± 0.2
$(Au_9Ag_{12}Cl_3)$	0.6 ± 0.1	1.7 ± 0.1

Как видно из таблицы 4.6, время жизни промежуточного состояния, широкая полоса разностного поглощения которого лежит в диапазоне 400-500 нм, составляет порядка 600-700 нс. Это время коррелирует с наблюдаемым временем жизни (по данным кинетики люминесценции, таблица 4.5), полученным в растворах супрамолекулярных систем при возбуждении с длиной волны 400 нм. Такое возбуждение сопровождается электронным переходом между орбиталями, локализованными на металлическом ядре супрамолекулярных систем. Таким образом, положительное разностное поглощение возникает, когда появляется заселенность низшей незаполненной молекулярной орбитали, с которой затем происходит излучательная релаксация.

Время жизни отрицательного разностного поглощения в области 320 нм коррелирует с наблюдаемым временем жизни (по данным кинетики люминесценции, таблица 4.5) при возбуждении в полосу поглощения, соответствующей переходу электрона с орбитали, локализованной на металлическом ядре, на орбиталь, локализованную на лигандном окружении, т.е. происходит процесс переноса электрона и образования состояния с разделенными зарядами. При этом происходит обеднение населенности основного электронного состояния молекул и в разностном спектре поглощения появляется отрицательный сигнал. Электроны возвращаются в основное состояние путем

безызлучательной или излучательной релаксации, и по кинетике разностного поглощения определяется время жизни состояния с разделенными зарядами.

Таким образом, методами наносекундной лазерной спектроскопии (люминесценция и разностное поглощение) определены времена жизни электронно-возбужденных состояний, в том числе состояния с разделенными зарядами. Обнаружено, что состав ядра супрамолекулярных систем практически не влияет на время жизни электронного состояния нижней незаполненной молекулярной орбитали и составляет 600-700 нс. Время жизни состояния с разделенными зарядами уменьшается при внедрении в ядро супрамолекулярной системы галогенид-ионов, причем при внедрении брома эффект уменьшения времени жизни больше, чем при внедрении хлора.

Зная время жизни возбужденного состояния τ и квантовый выход лазерно-индуцированного разрушения Ф, можно определить константу скорости разрушения супрамолекулярных систем согласно формуле:

$$k = \frac{\Ф}{\tau}. \qquad (4.3)$$

В таблице 4.7 приведены значения времени жизни состояния с разделенными зарядами, квантового выхода и скорости лазерно-индуцированного разрушения для исследованных супрамолекулярных систем.

Таблица 4.7 – Значения времен жизни состояния с разделенными зарядами τ, квантового выхода Ф и константы скорости лазерно-индуцированного разрушения *k* супрамолекулярных систем с биметаллическим ядром.

Ядро супрамолекулярной системы	τ, мкс	Ф, %	k, мкс$^{-1}$
($Au_{10}Ag_{12}$)	3,9 ± 0,3	0,52±0,03	0,13±0,02
($Au_9Ag_{12}Cl_3$)	2,9 ± 0,2	0,35±0,02	0,12±0,02
($Au_9Ag_{12}Cl_3$)	1,7 ± 0,1	0,28±0,02	0,16±0,02

Как видно из таблицы 4.7, наблюдается монотонное уменьшение квантового выхода лазерно-индуцированного разрушения супрамолекулярных систем и

уменьшение времени жизни состояния с разделенными зарядами при внедрении в ядро галогенид-ионов хлора и брома. В то же время, константа скорости лазерно-индуцированного разрушения не меняется в пределах погрешности для всех исследуемых супрамолекулярных систем. Наиболее вероятной причиной такого влияния галогенид-ионов брома на лазерно-индуцированное разрушение является так называемый «эффект тяжелого атома». В этом случае состояние с разделенными зарядами подавляется за счет безызлучательной релаксации через галогенид-ион, что приводит к существенному уменьшению его времени жизни. Таким образом, между временем жизни состояния с разделенным зарядом и фотостабильностью комплексов наблюдается прямая зависимость, которая свидетельствует о корреляции между этими параметрами и составом ядра металлоорганической системы.

Таким образом, в супрамолекулярных системах с биметаллическим ядром обнаружено долгоживущее состояние с разделенными зарядами и измерено его время жизни (схематически образование состояния с разделенными зарядами и пути его релаксации представлены на рисунке 4.16). Наблюдается прямая зависимость между временем жизни состояния с разделенными зарядами и фотостабильностью комплексов.

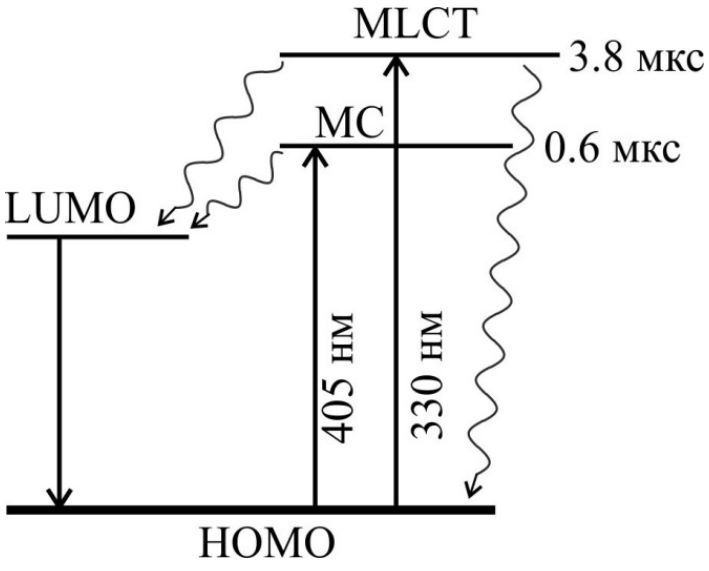

Рисунок 4.16 – Лазерно-индуцированное образование долгоживущего состояния с разделенными зарядами в супрамолекулярных системах.

Принимая во внимание все полученные экспериментальные данные, можно сделать вывод, что причиной лазерно-индуцированного разрушения супрамолекулярных систем с биметаллическим ядром является лазерно-индуцированный перенос электрона и образование состояния с разделенными зарядами, при условии того, что время жизни состояния с разделенными зарядами достаточно большое (единицы микросекунд). В этом случае нарушается электростатическое равновесие супрамолекулярной системы и система разрушается.

4.4 Практическое применение процесса лазерно-индуцированного разрушения супрамолекулярных систем с биметаллическим ядром

Лазерно-индуцированный процесс переноса электронов в супрамолекулярных системах с биметаллическим ядром может приводить к разрушению этих систем в растворах. Процесс лазерно-индуцированного разрушения схематически представлен на рисунке 4.17 на примере супрамолекулярной системы $[Au_{13}Ag_{12}(C_2Ph)_{20}(PPh_2(C_6H_4)3PPh_2)_3][PF_6]_5$. При поглощении света с длиной волны в области 330 нм происходит перенос электрона с орбитали, локализованной на металлическом ядре, на орбиталь, локализованную на лигандном окружении. Образуется состояние с разделенными зарядами. Если время жизни состояния с разделенными зарядами достаточно велико (порядка единиц микросекунд) тогда в результате нарушения электростатического равновесия происходит разрушение супрамолекулярной системы в следующем порядке: сбрасывается «поясок» (согласно данным спектроскопии ядерного магнитного резонанса остается в растворе), затем разрушаются «палочки». При этом восстанавливается ядро системы, о чем свидетельствует полоса на спектре поглощения с максимумов в области 550 нм, соответствующая плазмонному поглощению наночастиц золото-серебро.

Результатом процесса разрушения является образование металлических наночастиц, стабилизированных в матрице из фенил-ацетиленовых фрагментов.

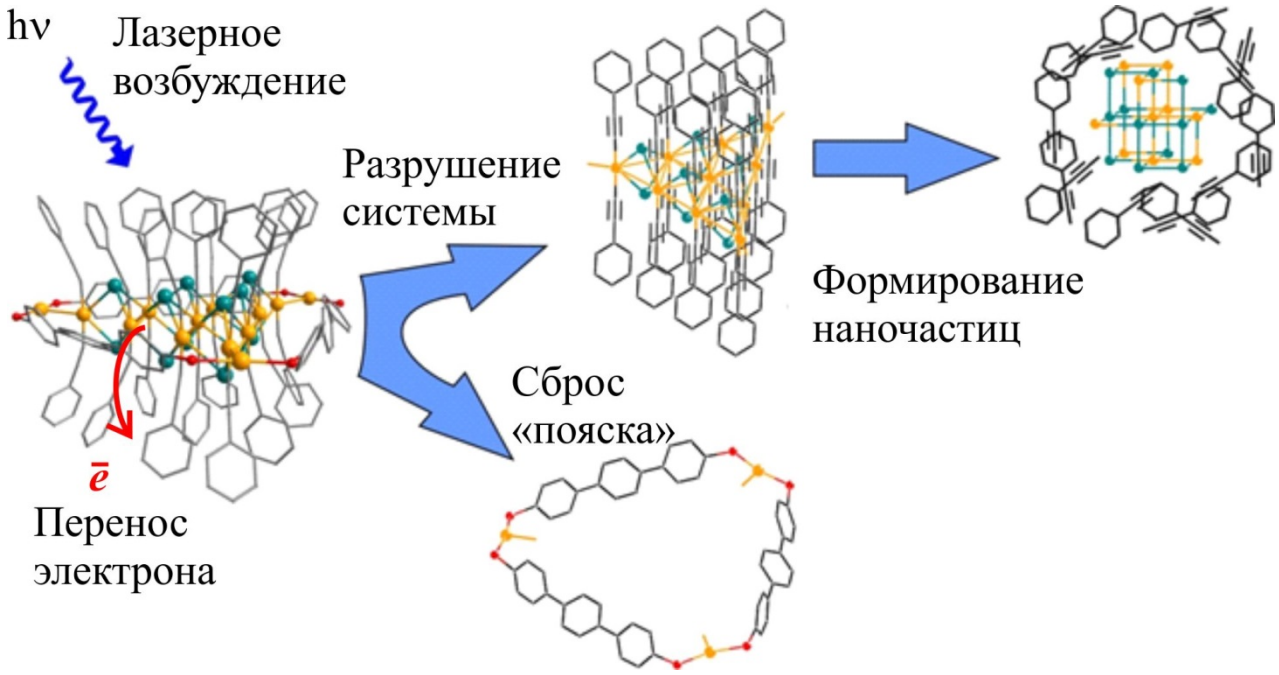

Рисунок 4.17 – Схематическое изображение процесса лазерно-индуцированного разрушения супрамолекулярной системы $[Au_{13}Ag_{12}(C_2Ph)_{20}(PPh_2(C_6H_4)3PPh_2)_3][PF_6]_5$ [211].

В частности, на рисунках 4.7 б), в) и г) во вставках представлены масштабированные участки спектров поглощения растворов супрамолекулярных систем после лазерно-индуцированного разрушения. Форма полос плазмонного поглощения (полоса с одним максимумом) свидетельствует о том, что металлические наночастицы представляют собой золото-серебряный сплав. Наличие плазмонного поглощения позволяет использовать подобные наночастицы для усиления сигнала люминесценции и/или комбинационного рассеяния света молекул, находящихся в зоне электромагнитного поля, формируемого за счет плазмонных эффектов.

На рисунке 4.18 представлен пример усиления сигнала комбинационного рассеяния света красителя родамин 6Ж с различной концентрацией. Как видно из рисунка, несмотря на низкую чувствительность метода КРС, использование

подложки из наночастиц благородных металлов позволяет обнаруживать и идентифицировать низкие (вплоть до 10^{-8} М) концентрации молекул.

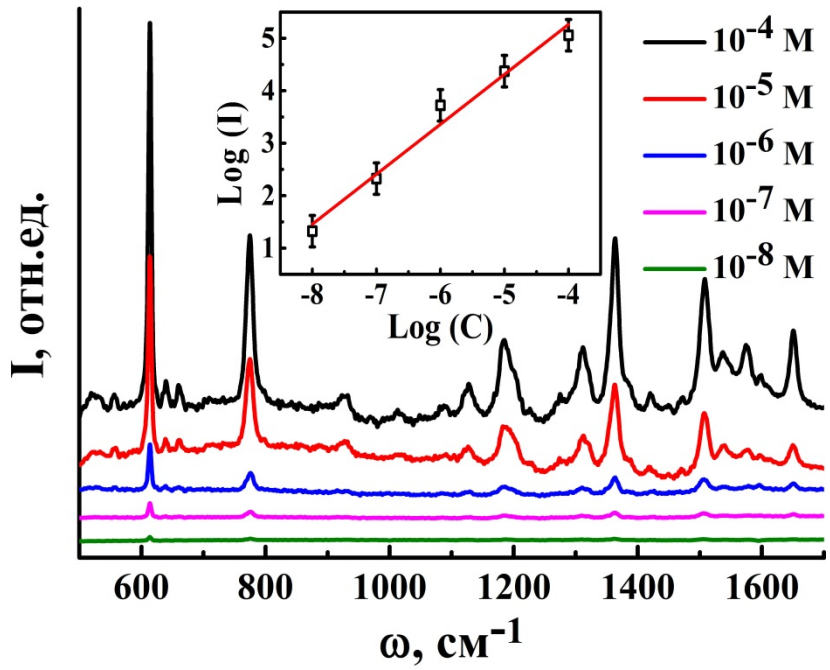

Рисунок 4.18 – Спектры КРС красителя родамин 6Ж на подложке из золото-серебряных наночастиц. На вставке зависимость интенсивности полосы КРС в области 600 $см^{-1}$ от концентрации красителя.

Полученные в рамках данной работы данные позволяют сформулировать следующие рекомендации относительно супрамолекулярных систем с биметаллическим ядром в качестве материалов для лазерно-индуцированного формирования гибридных наноструктур:

- не рекомендуется использование золото-медного ядра, поскольку в подобных супрамолекулярных системах энергия интерметаллической связи выше, чем в системах с золото-серебряным ядром. В частности, исследуемые образцы систем с золото-медным ядром демонстрируют фотостабильность в спектральном диапазоне 300-450 нм;
- рекомендуется внедрение в ядро супрамолекулярной системы галогенид-ионов, т.к. при этом, несмотря на уменьшение квантового выхода лазерно-индуцированного разрушения супрамолекулярных систем вследствие уменьшения времени жизни состояния с разделенными зарядами, скорость

лазерно-индуцированного разрушения систем не меняется, а молярный коэффициент поглощения увеличивается и увеличивается выход реакции самосборки супрамолекулярных систем.

Выводы к главе

Исследованы лазерно-индуцированные состояния растворов супрамолекулярных систем с биметаллическим ядром – металлоорганических алкинил-фосфиновых комплексов – в 1.2-дихлорэтане спектроскопическими методами, в том числе с временным разрешением.

Обнаружено, что для всех исследуемых супрамолекулярных систем наблюдается схожее электронное строение возбужденных состояний, несмотря на различный состав ядра. При селективном возбуждении различных электронных переходов молекул наблюдается люминесценция, спектр которой не зависит от длины волны возбуждения. Это свидетельствует об излучательной релаксации возбужденных электронных состояний через состояние нижней незаполненной молекулярной орбитали, время жизни которого лежит в области 600-700 нс.

Лазерное возбуждение растворов супрамолекулярных систем с биметаллическим ядром в 1.2-дихлорэтане в полосу поглощения в области 390 нм не приводит к разрушению систем, а при возбуждении в полосу 330 нм наблюдается разрушение супрамолекулярных систем для всех образцов, за исключением системы с золото-медным ядром. Предположительно, высокая фотостабильность супрамолекулярной системы с ядром ($Au_{13}Cu_{12}$) связана с более прочным электростатическим взаимодействием в биметаллических ядрах Au-Cu по сравнению с ядрами Au-Ag.

Обнаружено, что время жизни состояния с разделенными зарядами и квантовый выход лазерно-индуцированного разрушения супрамолекулярной системы зависят от состава ядра системы. Внедрение в ядро галогенид-ионов приводит к уменьшению времени жизни состояния с разделенными зарядами и

квантового выхода лазерно-индуцированного разрушения супрамолекулярных систем.

Значение квантового выхода лазерно-индуцированного разрушения супрамолекулярных систем коррелирует со временем жизни состояния с разделенными зарядами. Таким образом, долгоживущее состояние с разделением зарядов является причиной разрушения супрамолекулярных комплексов.

Глава 5 Лазерно-индуцированное возбуждение электронов и их миграция в системах с зонным спектром

В физических системах с зонным энергетическим спектром может происходить миграция ионов, обусловленная различными процессами, в том числе в результате фотоионизации и нагрева. Оба эти способа могут быть реализованы в объеме физической системы при использовании высокоинтенсивных лазерных импульсов, необходимых для реализации нелинейного (многофотонного) поглощения. Обязательным условием в этом случае является необходимость фокусировки лазерного излучения, поскольку вероятность многофотонного поглощения нелинейно зависит от интенсивности излучения. Таким образом, правильный выбор плотности мощности и длины волны лазерного излучения позволяют эффективно переводить электроны в зону проводимости только в фокальной области сфокусированного возбуждающего излучения. Полученные в локальной области объема твердого тела, определяемой фокальным объемом сфокусированного лазерного излучения, свободные электроны будут распространяться в окружающий объем твердого тела в телесном угле 4π.

Локальная фотоионизация малых объемов физической системы с зонным энергетическим спектром и образование в этой связи градиентов потенциала и температуры в объеме физической системы способны вызывать миграцию потенциально подвижных элементов структуры, что в конечном итоге изменяет состав и, в некоторых случаях, саму структуру вещества [188; 212–214]. В связи с этим, настоящая глава посвящена исследованию процессов, обусловленных фотоионизацией и релаксацией возбужденной электронной подсистемы в физических системах с зонным энергетическим спектром под воздействием лазерных импульсов фемтосекундной длительности.

5.1 Физико-химические свойства исследуемых систем с зонным спектром

Выбор щелочных ниобофосфатных стекол в качестве систем с зонным энергетическим спектром обусловлен их рыхлой разветвленной полимерной структурой, что делает их потенциально привлекательными для задач лазерно-индуцированной миграции электронов и ионов.

Синтез щелочных ниобофосфатных стекол проводился по одной из стандартных методик с использованием твердых карбонатов щелочных металлов, оксида ниобия (V) и жидкой ортофосфорной кислоты (квалификация всех реагентов «ОСЧ») в кварцевых тиглях в электропечи в нейтральной атмосфере при максимальной температуре 1150–1200°C и подробно описан в [215].

При выбранном режиме синтеза, согласно данным химического анализа, состав исходной шихты и состав полученных стекол отклонялись в пределах 5-7 мол.%. Все составы стекол, приведенные далее в настоящей работе, приводятся исключительно по анализу.

Из литературы известно, что наиболее общим для кристаллических и стеклообразных композиций на основе фосфорного ангидрида является то, что основным структурным фрагментом в них являются тетраэдры [$PO_{4/2}$]. Ранее считалось, что характерной особенностью строения указанных тетраэдров является наличие в них одной двойной связи фосфор-кислород (тогда весь каркас стекла можно описать как [$O = PO_{3/2}]_n$), причем в данном полимерном каркасе фосфатных стекол эти связи располагаются в разных направлениях при переходе от тетраэдра к тетраэдру. Однако, в более поздних работах (например, [216]) показано, что говорить о «двойной» связи можно только условно, так как кристаллохимические данные свидетельствуют о равноценности всех связей внутри такого тетраэдра. Таким образом, в современной литературе параллельно существуют два подхода к рассмотрению структуры стеклообразных фосфатов, которые можно считать равноценными.

Из анализа литературных данных следует, что во всех своих анионных формах фосфор имеет координацию четыре, но при этом образует пять ковалентных связей, и если кислорода недостаточно для создания тетраэдрического окружения, оно может достигаться за счет присоединения других атомов, как многовалентных, так и моновалентных (в данном случае ионов щелочных металлов и ниобия). В результате этого внутри фосфорно-кислородного тетраэдра образуются более прочные связи по сравнению с мостиковыми связями между самими тетраэдрами (т.е. связи P – O – P). Именно эта особенность строения фосфорного ангидрида и композиций на его основе объясняет низкую химическую устойчивость, относительно невысокую температуру плавления и т.п.

Введение оксидов щелочных металлов в P_2O_5 сопровождается разрывом части мостиковых связей и появлением новых фрагментов структуры, содержащих сильно полярные связи $Me^+ – O^- – R$ (где R – полимерный каркас стекла): считается, что длина связи $Me^+ – O^-$ больше длины связи P – O. В результате внутри тетраэдра $[PO_4]$ связи P – O становятся неравноценными и их длина (и углы) изменяется, но изменяются незначительно; углы же мостикового кислорода в цепочках P – O – P могут при этом изменяться (и вращаться) в довольно широких пределах. Этот факт, во-первых, обеспечивает высокую мобильность (гибкость или пластичность) полимерных цепей, а во-вторых, при замене (или удалении) одного вида примесного катиона на другой возможны появления самых различных вариантов конфигурации фосфор-кислородных цепей и, как следствие, образование у высокополимерных фосфатов самых разнообразных пространственных структур.

Возвращаясь к металлсодержащим фрагментам структуры (содержащих связь $Me^+ – O^-$), следует отметить, что они, с одной стороны, играют деструктивную роль и разрывают трехмерную полимерную фосфатную сетку, а с другой стороны (при их достаточной концентрации), способны и сшивать ее же за счет диполь-дипольного взаимодействия по схеме [217][218]:

$$Me^{+} - O^{-} - R -$$

$$- R - O^{-} - Me^{+}$$

Кроме того, эти структурные фрагменты являются источником относительно слабо закрепленных ионов щелочных металлов, ответственных за электрическую проводимость и диффузионные процессы, а среда, образованная ими (при достаточно высокой концентрации щелочных оксидов стекле), пронизывающая весь объем твердого стекла, благоприятна для их миграции ионов [218].

Основываясь на классических данных [219] и данных в работе [220], можно полагать, что строение анионной матрицы стекол максимально приближено к строению расплава при какой-то фиксированной температуре синтеза, и зависит только от соотношения R= $[Me_2O]/[P_2O_5]$. В данном случае у всех исследованных в рамках настоящей работы составов, R>1, а, следовательно, в системе имеется значительное количество немостиковых атомов кислорода и длина фосфатных цепей (относительно стекол со значением R<1) невелика, т.е. анионный состав стекла в заметной степени деполимеризован и состоит из сравнительно короткоцепочечных полимерных структурных фрагментов, что, как уже говорилось, обеспечивает высокую гибкость всей фосфатной анионной матрицы.

Интересно отметить, что эти фрагменты достаточно устойчивы в химическом отношении, и даже при растворении в воде различных по составу фосфатных стекол, до конца не разрушаются, что позволяет со значительной степенью вероятности на основе анализов соответствующих растворов судить о структурных особенностях исходных стекол.

В частности, в [218] проведен хроматографический анализ растворов стекол системы Li_2O-P_2O_5, который показал, что в стеклах этой системы (при R>1) только небольшая часть фосфор-кислородных тетраэдров участвует в образовании триполифосфатных ($Li_5P_3O_{10}$) и тетраполифосфатных ($Li_6P_4O_{13}$) фрагментов структуры, а основная часть фосфора связана в фосфатных цепях большей длины. Наличие замкнутых кольцевых структур в стеклах этой системы не обнаружено.

Следует отметить, что в трехмерной полимерной сетке фосфор-кислородных тетраэдров, каждый тетраэдр может иметь различное число мостиковых кислородов, осуществляющих связь между ними, и одну связь с немостиковым кислородом (рисунок 5.1) [221].

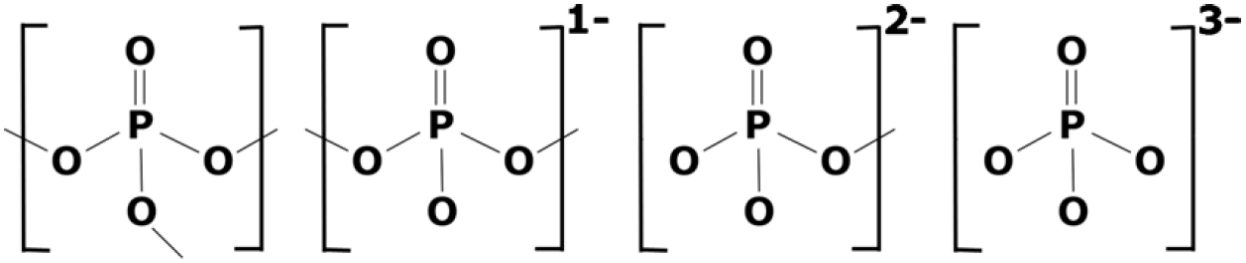

Рисунок 5.1 – Различные варианты структурных единиц фосфатных стекол [221].

Однокомпонентные фосфатные стекла обладают большой гигроскопичностью и не имеют практического применения, а с некоторых пор и чисто академический интерес к ним стал угасать, но более сложные фосфатные стеклообразные композиции в настоящее время весьма и весьма востребованы. Для стабилизации фосфатной матрицы используются различные модификаторы – оксиды щелочных, щелочноземельных металлов, оксиды неметаллов, оксиды элементов переменной валентности, в число которых входит оксид ниобия. Использование этих модификаторов позволяет не только улучшить химическую устойчивость фосфатных систем, но и заметно изменить все физико-химические и оптические свойства фосфатных стекол, в том числе фотостабильность.

Для исследования (и в некоторых случаях, уточнения) структурных особенностей сложных фосфатных стекол в рамках настоящей работы методом КРС были изучены щелочные фосфатные стекла, модифицированные оксидом ниобия. Данный раздел посвящен результатам исследования структурных особенностей ниобо-фосфатных щелочных стекол в зависимости от состава. Стекла бинарных систем Me_2O – P_2O_5 (где Me – литий, натрий и калий) исследованы давно и подробно. Тем не менее, эти составы весьма чувствительны не только к процессу варки, но и к квалификации компонентов шихты и, в этой связи, физико-химические свойства бинарных стекол одного и того же состава,

полученные различными авторами, заметно различаются. В этой связи в рамках настоящего исследования предварительно были сварены и исследованы стекла бинарных систем, затем – более сложные составы, содержащие оксид ниобия (этот элемент выбран в первую очередь для улучшения оптических характеристик фосфатных стекол).

На рисунке 5.2 представлены нормированные по общей площади спектры КРС стекол системы $(Li_2O)_x$-$(P_2O_5)_{(1-x)}$ (где x = 0.4, 0.43, 0.49, 0.52, 0.55). Наиболее интенсивные полосы в области частот 708 $см^{-1}$ и 1138-1190 $см^{-1}$ связаны с колебаниями связи тетраэдров через мостиковый кислород P-O-P ν_s(P-O-P) и симметричных валентных колебаний связи PO_2 $\nu_s(PO_2)$ в метафосфатах соответственно [222–225]. Изменение положения максимума полосы КРС в области спектра, соответствующей симметричным валентным колебаниям тетраэдров связывается в первом приближении с изменением длины связи P–O [226]. При этом уменьшение длины связи должно приводить к сдвигу положения максимума соответствующей полосы КРС в сторону больших частот.

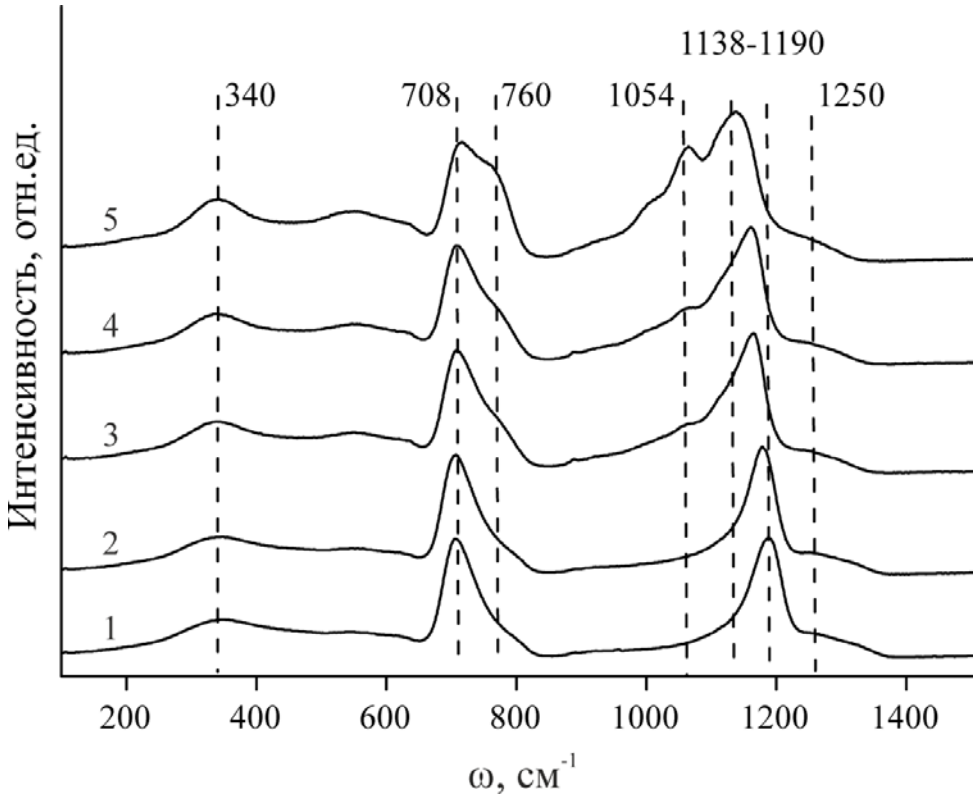

Рисунок 5.2 – Спектры КРС стекол системы $(Li_2O)_x$-$(P_2O_5)_{(1-x)}$ (1) x = 0.4, (2) x = 0.43, (3) x = 0.49, (4) x = 0.52, (5) x = 0.55).

Положение максимума полосы КРС, соответствующей колебаниям немостиковой связи [PO_2] зависит от структуры матрицы: для ортофосфата лития в области 950 $см^{-1}$, для пирофосфата в области 1050 $см^{-1}$, для метафосфата лития в области 1150 $см^{-1}$. Положение максимума полосы, соответствующей колебаниям ν_s(P-O-P) так же зависит от структуры: для пирофосфата лития в области 750 $см^{-1}$, для метафосфата в области 700 $см^{-1}$. В ортофосфатах лития отсутствуют связи тетраэдров через мостиковый кислород, поэтому данная полоса не наблюдается в спектрах КРС.

Как видно из рисунка 5.2, увеличение концентрации ионов лития в составе стекол приводит к монотонному смещению положения максимума полосы в области 1150 $см^{-1}$ в низкочастотную область. Кроме того, увеличивается интенсивность полос в области 1054 $см^{-1}$ и 760 $см^{-1}$, соответствующих колебаниям мостиковой связи P–O. Подобные изменения в спектре однозначным образом связываются с увеличением количества пирофосфатных структурных фрагментов [227]. Слабая по интенсивности полоса КРС с максимумом в области 1250 $см^{-1}$ относится к колебанию терминальной группы ультрафосфатного аниона (P=O). Полосы в области от 200 $см^{-1}$ до 600 $см^{-1}$ относятся к низкочастотным деформационным модам сложных полифосфатных анионов [224]. Таким образом, в стеклах системы стекол системы $(Li_2O)_x$-$(P_2O_5)_{(1-x)}$ (где x = 0.4, 0.43, 0.49, 0.52, 0.55) основные структурные единицы представлены в виде мета- и пирофосфатов лития.

Согласно данным работы [226], зависимость средней длины P–O связи (*R)* от положения максимума полосы КРС в области 1138 – 1190 $см^{-1}$ (ω) выражается следующим выражением:

$$R = \frac{\omega - 6.3 \cdot 10^3}{-34.3}, \quad (5.1)$$

Используя данное выражение, определены средние длины терминальной связи метафосфатных структурных групп стекол составов $(Li_2O)_x$-$(P_2O_5)_{(1-x)}$ (где x = 0.4, 0.43, 0.49, 0.52, 0.55). Зависимость средней длины терминальной связи

(связи P – O внутри тетраэдра [$PO_{4/2}$]) от состава стекла представлена на рисунке 5.3.

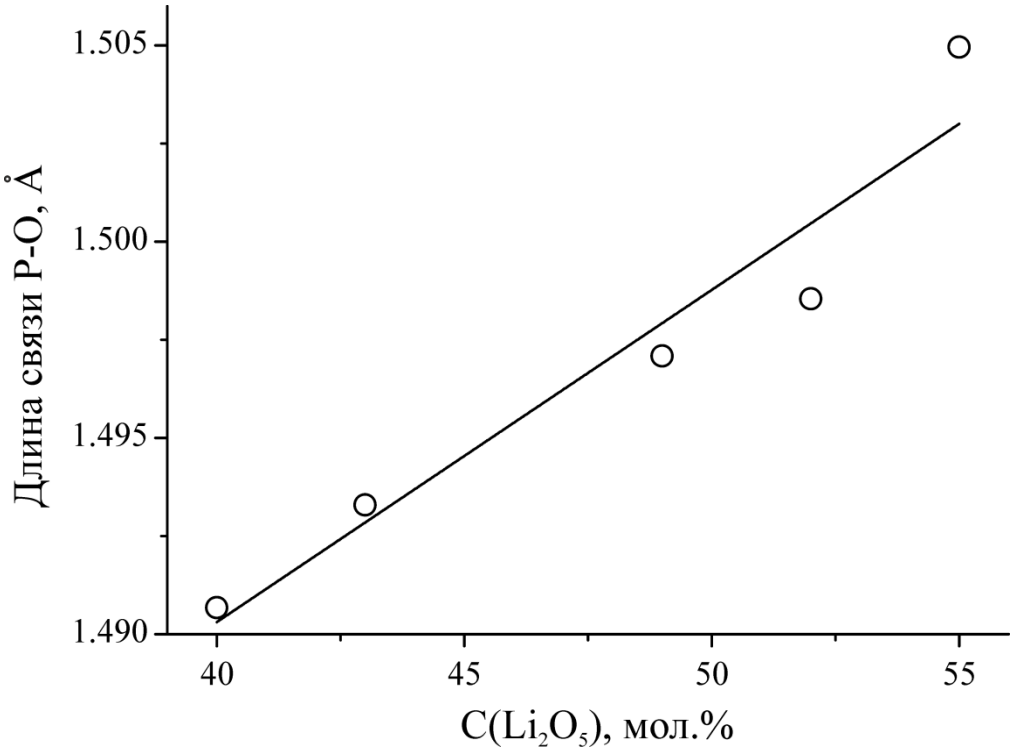

Рисунок 5.3 – Зависимость средней длины терминальной связи P–O от состава стекол $(Li_2O)_x$-$(P_2O_5)_{(1-x)}$ (где x = 0.4, 0.43, 0.49, 0.52, 0.55).

Как видно из рисунка 5.3, наблюдается линейное увеличение длины связи P–O с увеличением концентрации оксида лития в стекле. Более детальное исследование структурных единиц в стеклах ограничивается большой по сравнению с кристаллической фазой шириной полос КРС. Поэтому для определения причины изменения средней длины терминальной связи P–O образцы стекол были закристаллизованы. При этом в объеме образцов в результате гомогенной кристаллизации формируются микрокристаллы, сходные в первом приближении со структурой исходного стекла данного конкретного состава. В этой связи спектральные исследования частично и полностью закристаллизованных стекол позволяют получить важные дополнительные сведения о структуре самих стекол. Однако, следует отметить, что в некоторых случаях подобные исследования могут внести дополнительную путаницу, т.к. используя различные условия кристаллизации стекла одного и того же состава,

можно получить совершенно разные кристаллы. Спектры КРС, измеренные на поверхности и в объеме закристаллизованных образцов стекол, представлены на рисунке 5.4.

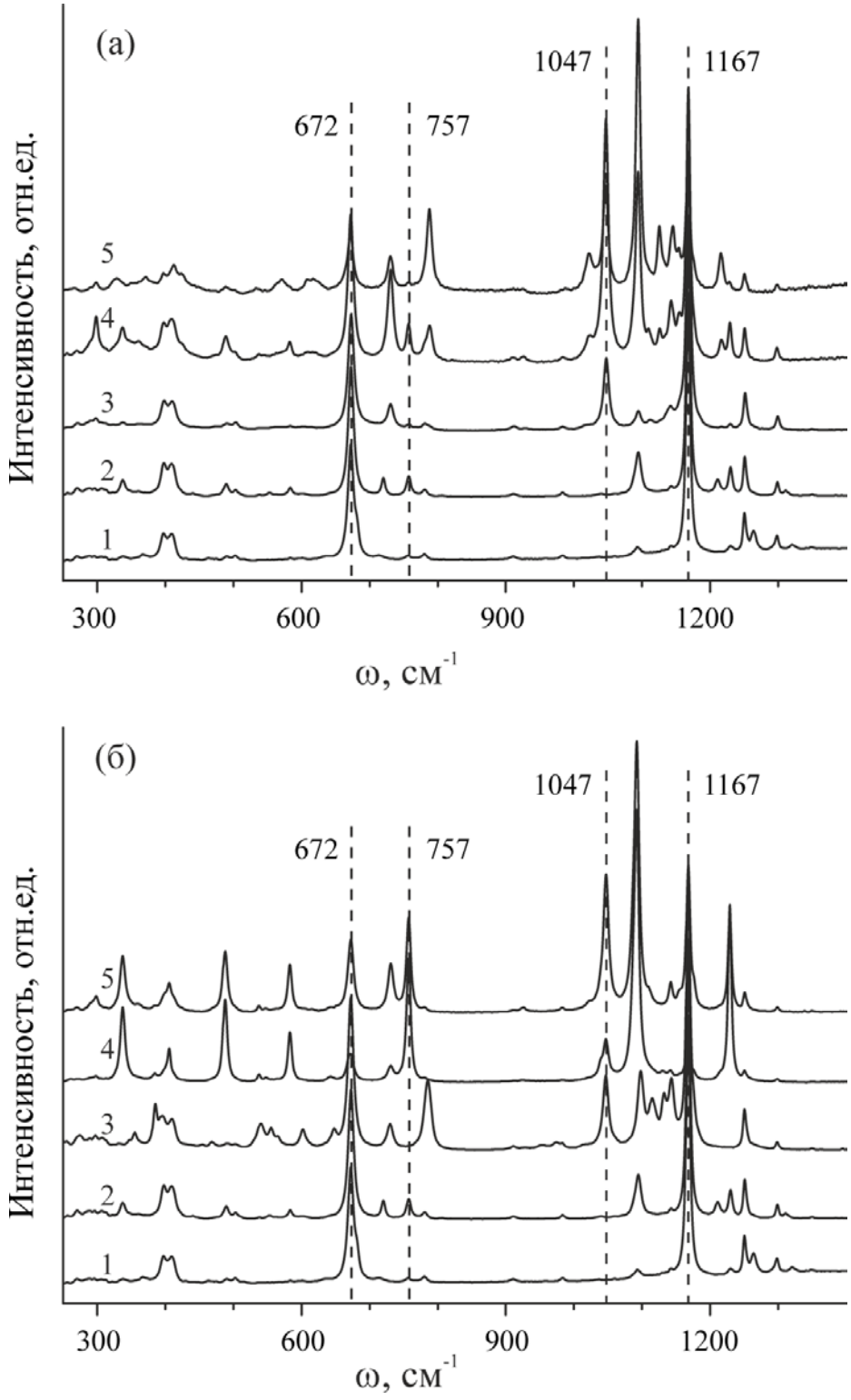

Рисунок 5.4 – Спектры КРС закристаллизованных стекол состава $(Li_2O)_x$-$(P_2O_5)_{(1-x)}$, где (1) x = 0.4, (2) x = 0.43, (3) x = 0.49, (4) x = 0.52, (5) x = 0.55, на поверхности (а) и в объеме (б) образцов.

Как видно из спектров на рисунке 5.4, полосы, соответствующие колебаниям ν_s(P-O-P) и $\nu_s(PO_2)$ разрешились в набор узких полос в спектральных диапазонах 670-760 $см^{-1}$ и 1040-1170 $см^{-1}$ соответственно. Полосы с максимумами в области частот 672 $см^{-1}$ и 1047 $см^{-1}$ соответствуют колебаниям связей в метафосфате лития, на частотах 757 $см^{-1}$ и 1167 $см^{-1}$ – колебаниям связей в пирофосфатах лития. Как указывалось выше, а также согласно данным работы [224], в мета- и пирофосфате лития соотношение оксид лития/оксид фосфора составляет 1:1 и 2:1 соответственно. Если соотношение оксидов в составе другое, то возможно образование иных фосфорных полианионов, примеры которых представлены в таблице 5.1. Таким образом полосы КРС, расположенные между полосами с частотами 1047 и 1167 $см^{-1}$, можно отнести к полосам, связанным с $\nu_s(PO_2)$ колебаниям различных полианионов. Таким образом, изменение средней длины P–O связи метафосфатной группы в стеклах системы (Li_2O)-(P_2O_5) связано с формированием и ростом числа полифосфатных структурных фрагментов, длина связи в которых больше, чем в метафосфате.

Таблица 5.1 – Возможные фосфатные полианионы при различных соотношениях оксид щелочного металла/оксид фосфора [224].

$R = Li_2O/P_2O_5$	Полифосфатные фрагменты
1	$[(PO_3)^-]_\infty$
5/4	$[P_8O_{25}]^{10-}$
7/5	$[P_5O_{16}]^{7-}$
3/2	$[P_4O_{13}]^{6-}$
5/3	$[P_3O_{10}]^{5-}$
2	$[P_2O_7]^{4-}$

При исследовании поверхности закристаллизованных образцов стекол методом КРС при накачке лазерным излучением с длиной волны 532 нм обнаружено, что стекла обладают люминесценцией (рисунок 5.5), интенсивность которой увеличивается с увеличением концентрации оксида лития в

закристаллизованных стеклах состава $(Li_2O)_x$-$(P_2O_5)_{(1-x)}$ (где x = 0.4, 0.43, 0.49, 0.52, 0.55).

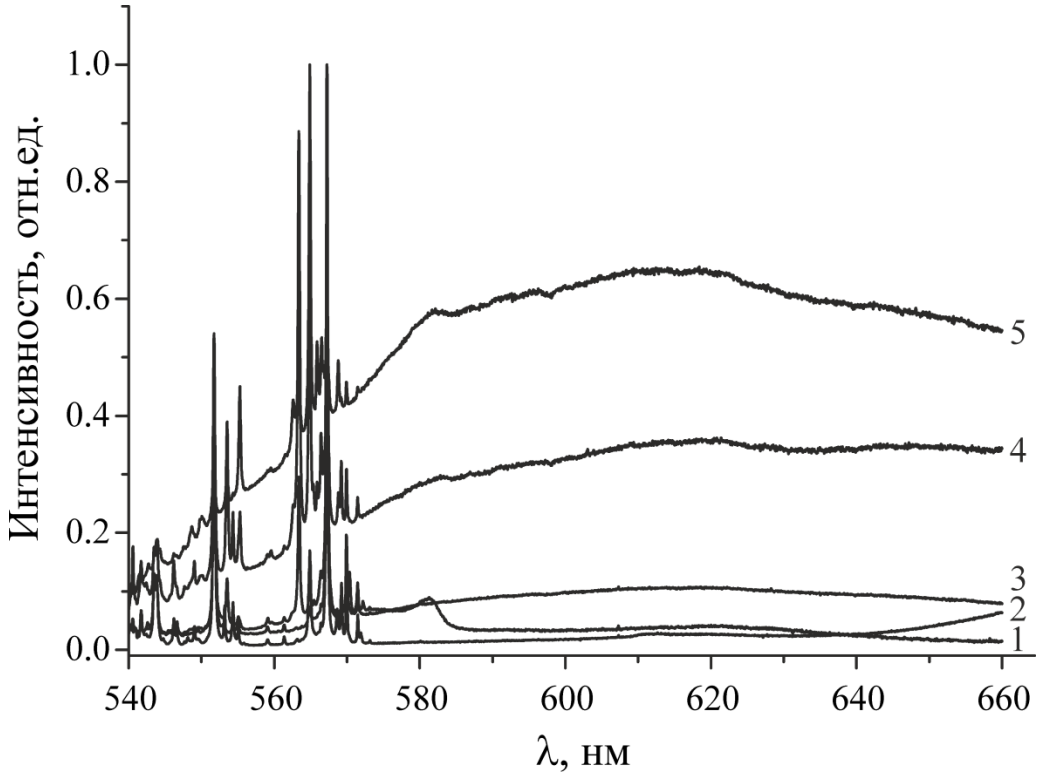

Рисунок 5.5 – Спектры люминесценции закристаллизованных образцов стекол составов $(Li_2O)_x$-$(P_2O_5)_{(1-x)}$, где (1) x = 0.4, (2) x = 0.43, (3) x = 0.49, (4) x = 0.52, (5) x = 0.55.

Люминесценция в фосфатных стеклах наблюдалась авторами работы [228] в результате воздействия на стекла фемтосекундным лазерным излучением. Авторы связывают появление люминесценции с образованием дырочных центров окраски на атомах кислорода, образующихся в результате разрыва связей (англ.: POHC – Phosphorus Oxygen Hole Center). Подобные дефекты известны в кварцевом стекле как дырочные центры на немостиковых атомах кислорода (англ.: NBOHC – Non-Bridging Oxygen Hole Center). В литийфосфатных стеклах дырочные центры на атомах кислорода могут появляться в результате разрушения фосфатной цепи, например, фосфорных полианионов. Помимо формирования дырочных центров, разрушение фосфатных цепей может приводить к образованию различных свободных радикалов (например, фосфорил $(PO_3)^{2-}$, фосфоранил $(PO_4)^{4-}$, фосфинил $(PO_2)^{2-}$), которые так же являются люминесцентными центрами.

Влияние типа иона щелочного металла на структуру фосфатной матрицы стекла исследовалось с использованием стекол составов: $0.5Me_2O\text{-}0.5P_2O_5$ (Me = Li, Na, K). Спектры КРС синтезированных фосфатных стекол, содержащих ионы этих металлов представлены на рисунке 5.6а. Видно, что наиболее интенсивные полосы КРС, наблюдаемые в стеклах указанных выше составов, расположены в области 700 $см^{-1}$ и 1160 $см^{-1}$ и связаны с колебаниями мостиковой связи -P-O-P- и симметричными валентными колебаниями тетраэдров $[PO_{4/2}]$ в метафосфатах соответственно.

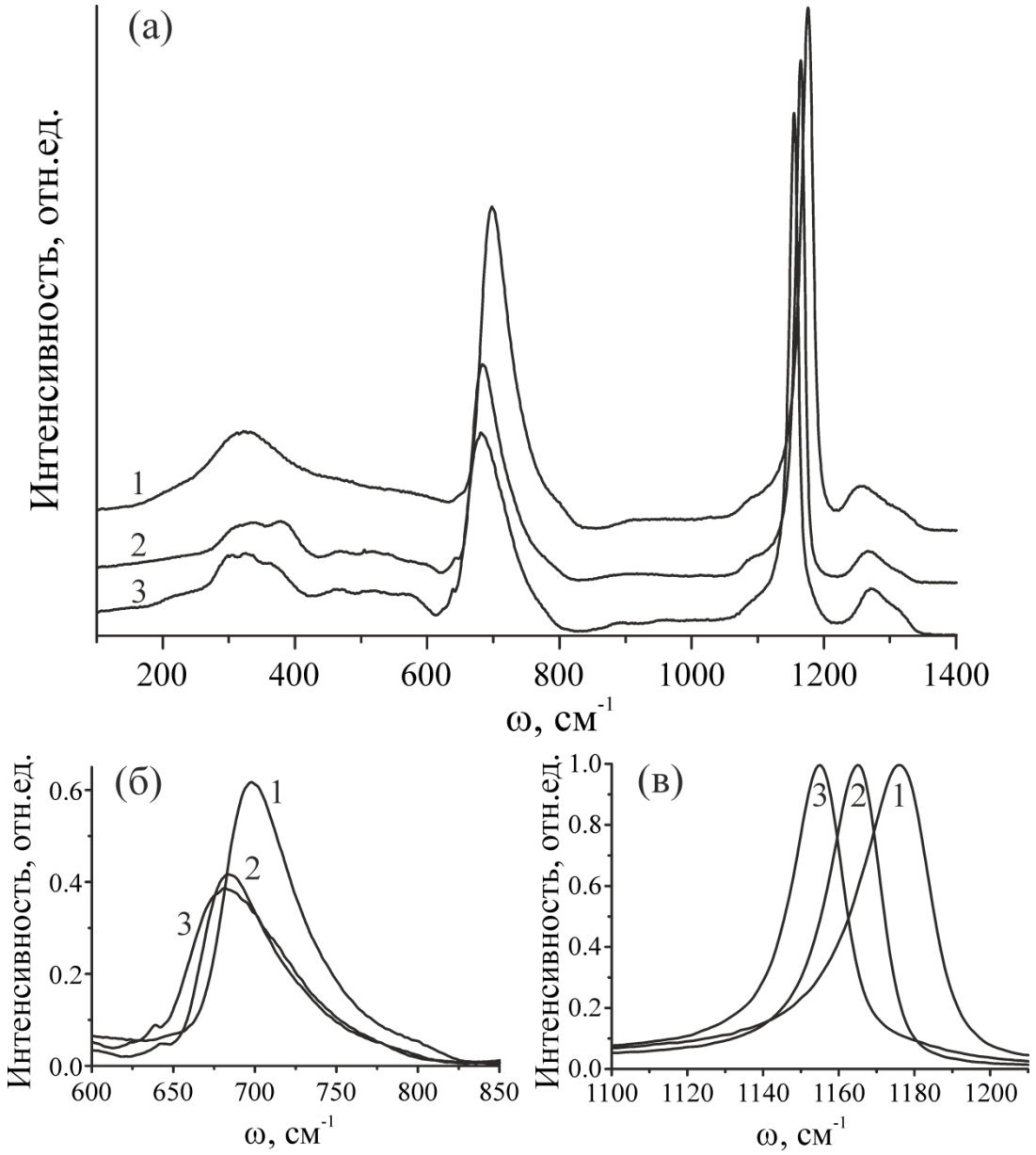

Рисунок 5.6 – Нормированные спектры КРС стекол составов $0.5Me_2O\text{-}0.5P_2O_5$, где (1) Me = Li, (2) Me = Na, (3) Me = K.

Представленные на рисунке 5.6 спектры нормированы на интенсивность полосы, соответствующей симметричным валентным колебаниям тетраэдров [$PO_{4/2}$] Как видно из рисунка 5.6б, для натриевого и калиевого стекла относительная интенсивность полосы в области 700 $см^{-1}$, соответствующей колебаниям -P-O-P-, существенно меньше интенсивности этой полосы для литийфосфатного стекла. По данным работы [229] литий фосфатные стекла состава $0.5Li_2O$-$0.5P_2O_5$ (метафосфатная матрица), в идеале, состоят из [$PO_{4/2}$] тетраэдров, соединяющихся с другими тетраэдрами через два мостиковых кислорода в полимерные цепи (рисунок 5.7). В реальных структурах количество мостиковых кислородов для каждого тетраэдра [$PO_{4/2}$] может составлять от 0 до 3, при этом матрица формируется не из линейных полимерных цепей, а представляет собой неупорядоченную полимерную матрицу пространственного строения. Поэтому уменьшение количества мостиковых связей между тетраэдрами косвенно свидетельствует или об уменьшении длины полимерных цепей в матрице, или о сокращении количества разветвлений при переходе от литиевых стекол к натриевым и калиевым.

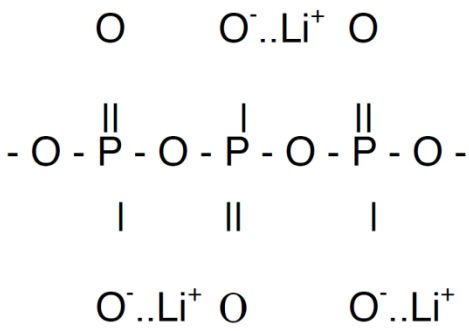

Рисунок 5.7 – Модель идеальной структуры стекла состава $0.5Li_2O$-$0.5P_2O_5$ [230].

В зависимости от щелочного металла наблюдается смещение положения максимума полосы, соответствующей колебаниям терминальной связи P-O в метафосфатной группе (таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Зависимость положения максимума полосы КРС, соответствующей колебаниям терминальной связи P-O метафосфатной группы, от типа щелочного металла в составе стекла.

Щелочной металл	Положение максимума, $см^{-1}$
Li	1176
Na	1165
K	1155

Средняя длина терминальной связи P-O в метафосфатах определялась согласно выражению 5.1, основываясь на данных таблицы 5.2. Обнаружено, что средняя длина терминальной связи P-O линейно увеличивается с увеличением ионного радиуса щелочного металла (рисунок 5.8).

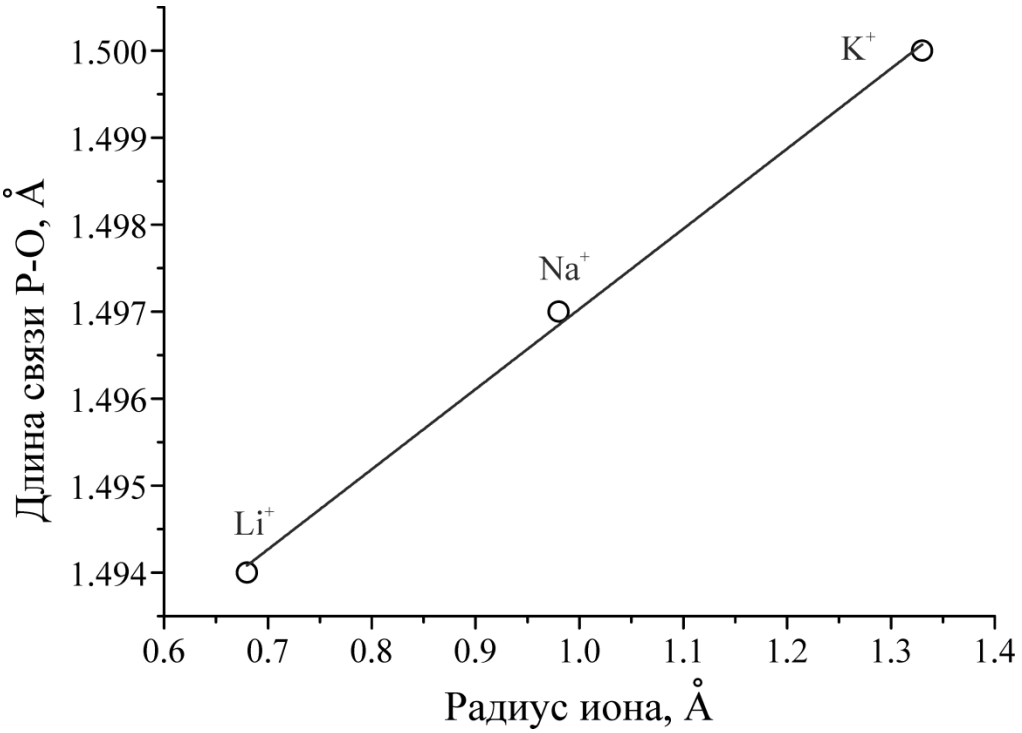

Рисунок 5.8 – Влияние ионного радиуса щелочного металла на среднюю длину терминальной связи P-O метафосфатных структурных групп.

Влияние ионного радиуса щелочного металла, входящего в состав фосфатного стекла согласуется с представлением о структуре матрицы стекла как неупорядоченной полимерной матрицы пространственного строения.

Модификация фосфатных стекол литием приводит к формированию более длинных полимерных цепей по сравнению с использованием в качестве модификаторов натрия и калия. При этом основной причиной изменения длины полимерных цепей можно считать ионный радиус щелочного металла. Обоснованием этого утверждения служит зависимость средней длины терминальной связи P-O от ионного радиуса. Как видно из рисунка 5.8, в литийфосфатных стеклах радиус ионов лития в два раза меньше длины связи P-O и, таким образом, формируются достаточно длинные линейные полимерные цепи, о чем свидетельствует относительная интенсивность полосы КРС, соответствующая колебаниям связи тетраэдров через мостиковый кислород -P-O-P- (рисунок 5.6). Ионный радиус натрия и калия больше ионного радиуса лития в полтора и два раза соответственно и становится соизмерим с длиной терминальной связи P-O (рисунок 5.8). Увеличение ионного радиуса щелочного металла приводит к изменению углов терминальных связей и нарушению условий формирования длинных полимерных цепей.

Модификация фосфатных стекол ниобием приводит к перестройке структуры матрицы. На рисунке 5.9 представлены спектры КРС стекол составов $0{,}5Li_2O\text{-}(0{,}5\text{-}x)P_2O_5\text{-}xNb_2O_5$ (x = 0, 0.1, 0.2). На спектрах КРС фосфатных стекол, модифицированных ниобием, появляются полосы в области 435 $см^{-1}$, связанной с колебаниями O-Nb-O и O-P-O, и в области 830 $см^{-1}$, обусловленной колебаниями связи Nb-O [231]. Несмотря на невысокое содержание ниобия, наиболее интенсивной полосой в спектрах КРС становится полоса в области 910 $см^{-1}$, которая связана с симметричными валентными колебаниями ниобий содержащих октаэдров $[NbO_6]^-$. При этом, наблюдается уменьшение относительной интенсивности полос, соответствующих колебаниям фосфатных структурных единиц, при увеличении содержания ниобия. Подобная монотонная зависимость свидетельствует о том, что ниобиевые структурные фрагменты органично встраиваются в полифосфатные цепи, разрывая мостиковые связи P – O – P, количество которых соответственно уменьшается. Соответственно уменьшается и длина полимерных фосфатных цепей разветвленной структуры.

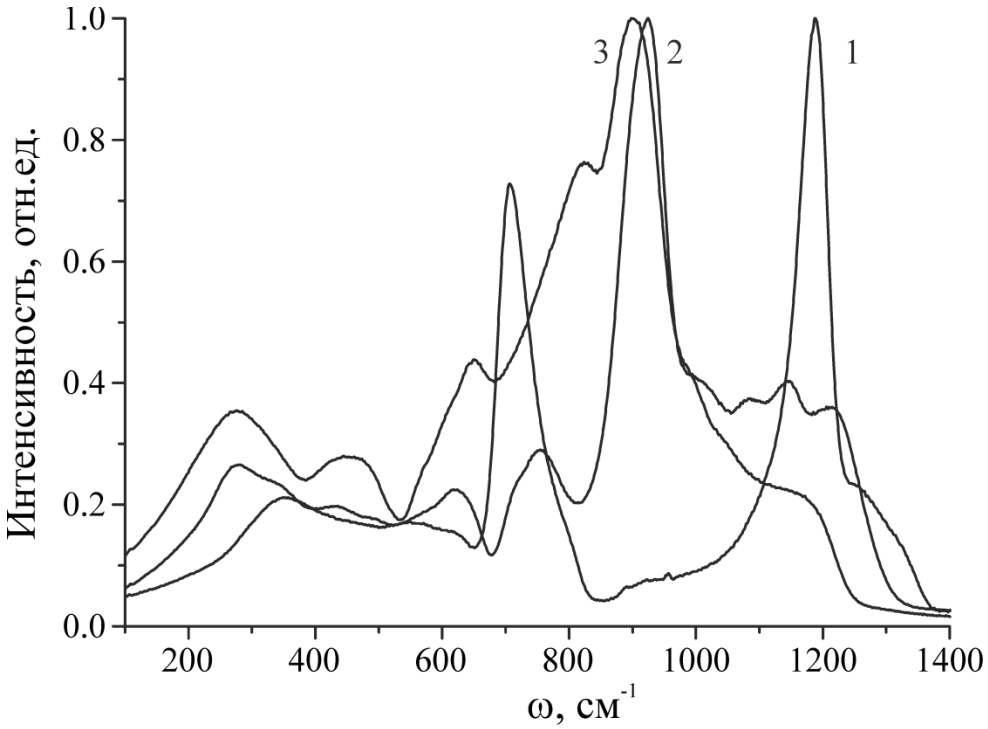

Рисунок 5.9 – Нормированные спектры КРС стекол составов $0{,}5Li_2O$-$(0{,}5\text{-}x)P_2O_5$-xNb_2O_5, где (1) x = 0, (2) x = 0.1, (3) x = 0.2.

Спектры КРС стекол составов $0.5Me_2O$-$0.4P_2O_5$-$0.1Nb_2O_5$ (Me = Li, Na, K) представлены на рисунке 5.10. Полосы в области 1000-1250 $см^{-1}$ связаны с колебаниями фосфатных немостиковых групп. Форма и положение этих полос зависит от наличия в структуре стекол как метафосфатных, так и пирофосфатных структурных единиц. Полоса в области 752 $см^{-1}$ связана с колебаниями фосфатных мостиковых групп.

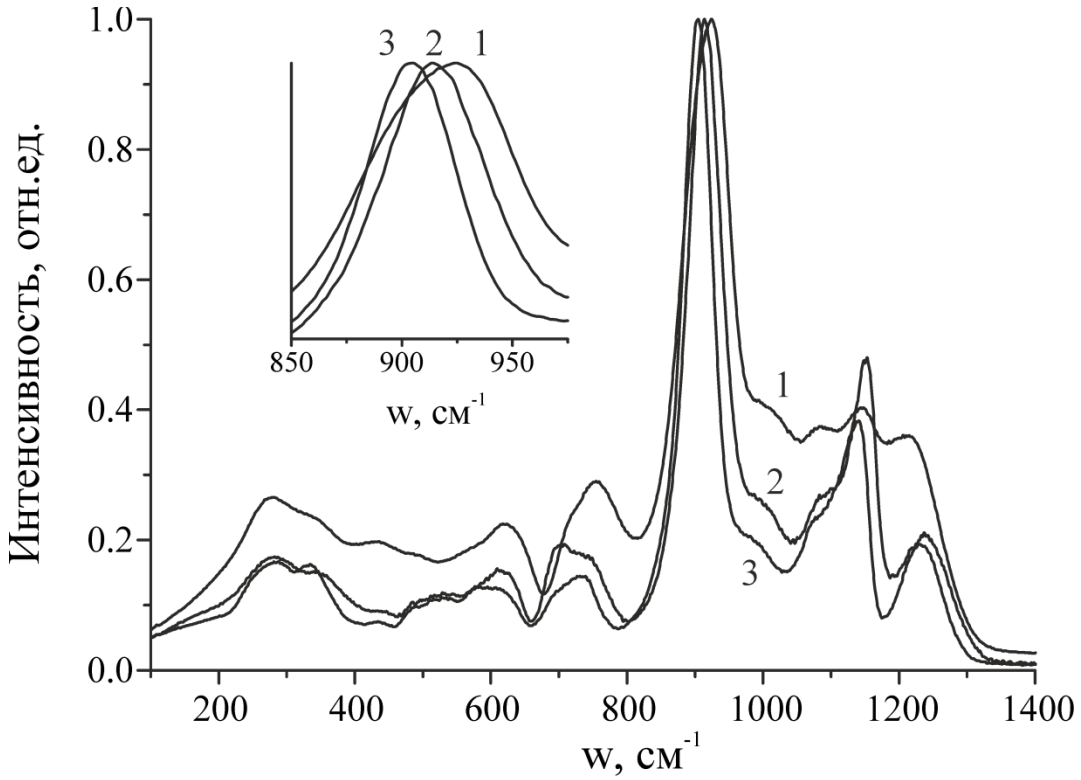

Рисунок 5.10 – Спектры КРС стекол составов $0.5Me_2O$-$0.4P_2O_5$-$0.1Nb_2O_5$, где (1) Me = Li, (2) Me = Na, (3) Me = K. На вставке масштабированная область спектра.

Как видно из рисунка 5.10, спектры ниобийфосфатных стекол практически не меняются при замене одного щелочного иона на другой. Таким образом, как и в случае фосфатных матриц, модифицированных щелочными металлами, структура ниобофосфатных матриц также практически не зависит от типа щелочного металла, присутствующего в структуре стекла. В то же время, наблюдается изменение положения максимума полосы в области 910 $см^{-1}$, соответствующей симметричным валентным колебаниям связей Nb-O в октаэдрах $[NbO_6]^-$, при изменении типа щелочного металла в составе стекла. В таблице 5.3 приведены значения положения максимума полосы, соответствующей терминальной связи Nb-O. Полученные данные для ниобофосфатных стекол коррелируют с данными о влиянии щелочных металлов на структуру фосфатной матрицы (рисунок 5.6).

Таблица 5.3 – Положение максимума полосы, соответствующей колебаниям терминальной связи Nb-O в ниобатных октаэдрах $[NbO_6]^-$ для различных щелочных металлов.

Щелочной металл	Положение максимума, $см^{-1}$
Li	924
Na	914
K	904

Так же, как и в случае стекол бинарных систем, для исследования структуры ниобий содержащих фосфатных стекол в рамках настоящей работы проводилась полная и частичная их кристаллизация. Образцы отжигались на воздухе при температуре 700 ^oC в течение 5 часов (для частичной кристаллизации) и 750 ^0C в течение 10 часов (для полной кристаллизации), после чего проводился рентгенофазовый анализ. Полностью закристаллизованные образцы получались также путем охлаждения расплава от максимальной температуры синтеза вместе с печью – 8-12 час. На рисунке 5.11 представлена дифрактограмма частично закристаллизованного образца стекла состава $0.5Li_2O$-$0.4P_2O_5$-$0.1Nb_2O_5$, отожженного при температуре 700^oC в течение 5 часов, на основании которой можно сделать вывод о тенденции к кристаллизации в основном сложных ниобофосфатов ($NbPO_5$ и $NbOPO_4$) и пирофосфата лития ($Li_4P_2O_7$) (аналогичные результаты получены и для полностью закристаллизованных образцов). Присутствие метаниобата лития (в других случаях – натрия и калия) не обнаружено (таблица 5.4).

Подобный кристаллизационный процесс представляется гомогенным, протекающим в результате тепловых флуктуаций плотности и состава, следовательно, с высокой долей вероятности можно утверждать, что и структурные мотивы стеклообразующего расплава при температурах выше температуры плавления, а, следовательно, и стекла этого состава в случае достаточно быстрой закалки сходны с этими соединениями.

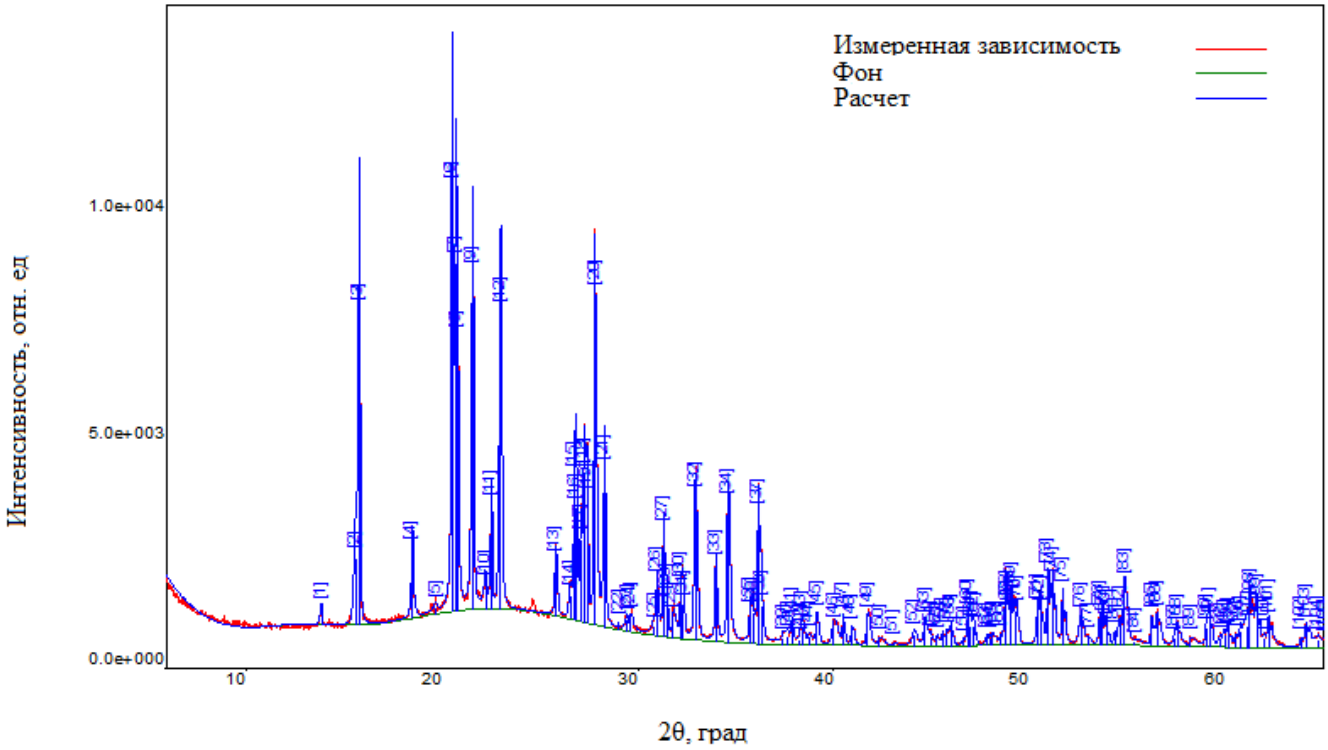

Рисунок 5.11 – Рентгенограмма образца стекла состава $0.5Li_2O$-$0.4P_2O_5$-$0.1Nb_2O_5$, частично закристаллизованного при температуре 700 °C в течение 5 часов на воздухе.

Таблица 5.4 – Состав кристаллических фаз, полученных при кристаллизации ниобий-фосфатных стекол, синтезированных в различных условиях.

Состав стекла	Условия синтеза	Обнаруженные фазы
$0.5Li_2O$-$0.4P_2O_5$-$0.1Nb_2O_5$	инертная атм.	$NbOPO_4$, $Li_4P_2O_7$, $NbPO_5$
$0.5Li_2O$-$0.3P_2O_5$-$0.2Nb_2O_5$	инертная атм.	$NbOPO_4$, Li_3PO_4
$0.5Li_2O$-$0.4P_2O_5$-$0.1Nb_2O_5$	восстановительная атмосфера	$Li_4P_2O_7$, $LiNbO_3$, $NbOPO_4$, $NbPO_5$
$0.5Li_2O$-$0.3P_2O_5$-$0.2Nb_2O_5$	восстановительная атмосфера	$NbOPO_4$, Li_3PO_4

Увеличение в стеклах содержания оксида ниобия (V) до 20 мол.% не приводит к какому-либо существенному изменению структурных мотивов: результаты рентгеноструктурного анализа полностью закристаллизованных образцов свидетельствует в пользу формирования исключительно фазы $NbOPO_4$ и ортофосфата лития Li_3PO_4. Наличие фазы $NbOPO_4$ подтверждает тот факт, что ниобий встраивается в фосфатную матрицу с образованием связей Nb–O–P [222–224].

Как указывалось выше, в основе структуры щелочных фосфатных стекол с высоким содержанием щелочных оксидов лежат полимерные цепи, состоящие из фрагментов $[O = PO_{2/2}O^-Me^+]$. Введение в них оксида ниобия (V) приводит к формированию октаэдров $[NbO_6]^-$ и структурных фрагментов $[O = PO_{3/2}]$ согласно уравнению [232]:

$$\left[NbO_{5/2}\right] + \left[O = PO_{2/2}O^-\right] \leftrightarrow [NbO_6] + \left[O = PO_{3/2}\right] \qquad (4.2)$$

Как указывалось выше, увеличение концентрации оксидов щелочных металлов приводит к разрыву трехмерной полимерной сетки фосфатного стекла за счет встраивания в структуру ионов щелочных металлов и образования полярных фрагментов $Me^+O^-PO_{3/2}$ (Me – Li, Na, K), что можно описать выражением:

$$2\left[O = PO_{3/2}\right] + [Me_2O] \leftrightarrow 2O = PO_{2/2}O^-Me^+ \text{ (или } 2Me^+O^-PO_{3/2}) \qquad (4.3)$$

Если концентрация оксидов щелочных металлов достаточно велика, то за счет диполь-дипольного взаимодействия образуются следующие структурные фрагменты:

$$\begin{matrix} & Me^+O^-PO_{3/2} \\ PO_{3/2}O^-Me^+ & \end{matrix},$$

сшивающие разорванные цепи между собой.

Полученные экспериментальные данные колебательной спектроскопии позволили систематизировать информацию о структурных особенностях ниобофосфатных стекол различного состава, в том числе модифицированные щелочными металлами [233]. Увеличение содержания щелочного металла в фосфатных стеклах приводит к уменьшению количества мостиковых атомов кислорода, которые соединяют фосфорные тетраэдры и их превращению в

немостиковые, которые координируют ион щелочного металла. При введении в фосфатную матрицу оксида ниобия происходит появление и постепенное увеличение количества октаэдров [$NbO_{6/2}$]. На рисунке 5.12 представлен спектр комбинационного рассеяния света стекла состава $0.5Li_2O–0.1Nb_2O_5–0.4P_2O_5$.

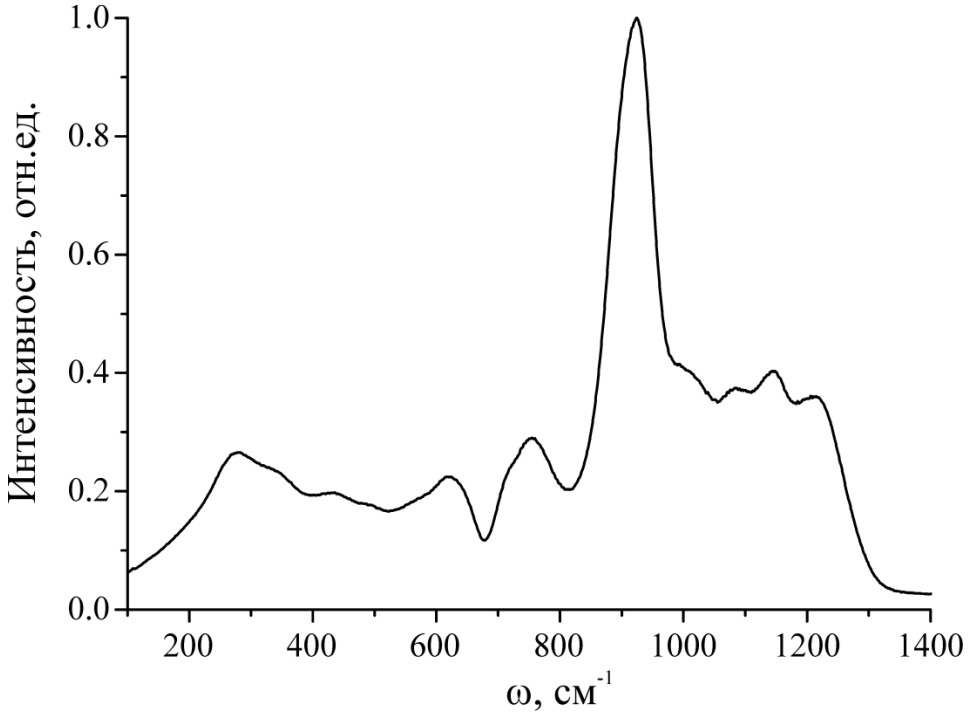

Рисунок 5.12 – Спектр КРС стекла состава $0.5Li_2O–0.1Nb_2O_5–0.4P_2O_5$.

Наиболее интенсивная полоса в области 910 $см^{-1}$ соответствует колебательной моде Nb-O в октаэдрах ниобия $[NbO_4]_2$ [234; 235], полосы в области 260 и 630 $см^{-1}$ относятся к колебаниям различных мод O-Nb-O (не разрешаются на спектре) и колебанию связи Nb-O в $NbPO_5$ соответственно [228; 236]. Полосы в области 600, 760 и 1100–1200 $см^{-1}$ связаны с симметричными и асимметричными валентными колебаниями тетраэдров фосфора (–P–O–P–, (PO_2) полосы) [228; 230; 237]. Определено влияние оксидов щелочных металлов и оксида ниобия (V) (в том числе концентрационное влияние), использующихся в качестве модификаторов, на структурные особенности фосфатных стекол. Полученные данные использовались при интерпретации результатов локального изменения структуры исследуемых стекол под воздействием фемтосекундного лазерного излучения.

5.2 Лазерно-индуцированная фотоионизация литиевых ниобофосфатных стекол

Многофотонное поглощение сфокусированного излучения фемтосекундного лазера в объеме стекла приводит к локальному формированию свободных электронов за счет поглощения энергии фотонов и преодоления энергетического зазора. Полученные таким образом свободные электроны в физической системе с зонным энергетическим спектром начинают мигрировать из локальной области воздействия лазерным излучением в условиях концентрационного градиента. При этом свободные электроны сталкиваются с атомами, передавая им энергию и увеличивая, таким образом, температуру в локальной области физической системы, в результате чего создается температурный градиент. Создание температурного градиента является одним из наиболее эффективных способов направленной диффузии ионов в объеме твердого тела. Известно, что коэффициент диффузии в твердом теле, как правило, имеет экспоненциальную зависимость от температуры. При эффективной локальной фотоионизации в объеме физической системы с зонным спектром, содержащей ионы щелочных металлов, в фокальной области могут быть достигнуты высокие температуры, в том числе превышающие температуру размягчения или плавления матрицы системы. При этом температура окружающего объема матрицы практически не изменится вследствие малости времени воздействия (сотни фемтосекунд), что приведет к гигантским значениям градиента температуры, а ионы щелочных металлов будут диффундировать из центра фокальной области в окружающий объем.

Для исследования процессов направленной диффузии ионов щелочных металлов в объеме системы с зонным энергетическим спектром при возбуждении лазерным излучением использовались стекла состава $0.5Li_2O–0.1Nb_2O_5–0.4P_2O_5$. Спектр поглощения стекол данного состава представлен на рисунке 5.13.

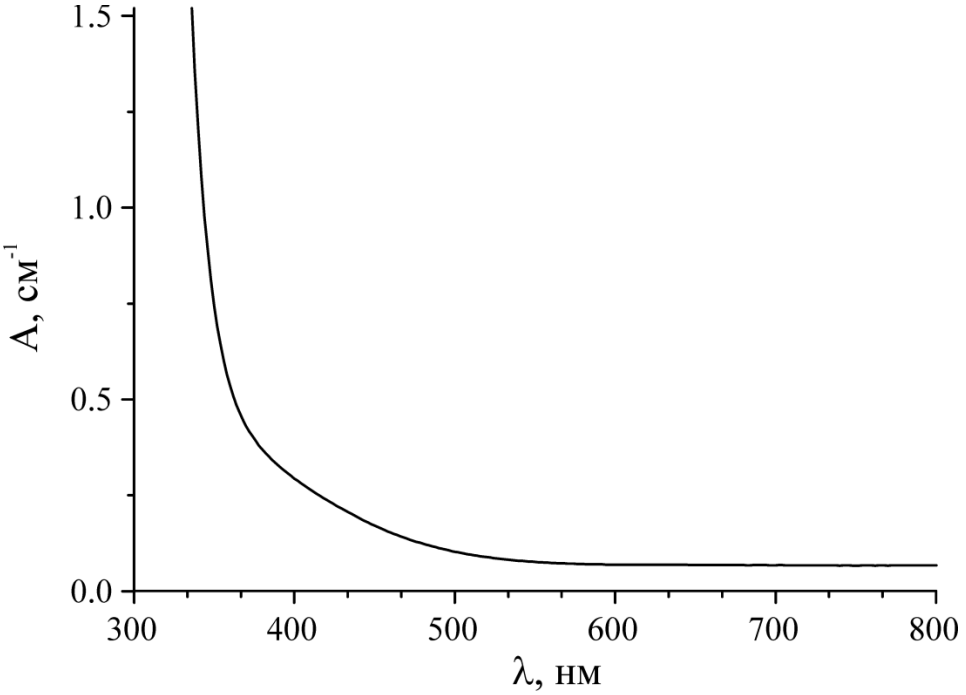

Рисунок 5.13 – Спектр поглощения стекла состава $0.5Li_2O$-$0.1Nb_2O_5$-$0.4P_2O_5$.

Как видно из рисунка 5.13, положение края оптического поглощения стекла состава $0.5Li_2O$–$0.1Nb_2O_5$–$0.4P_2O_5$ лежит в области 350 нм, а в спектральной области 350-450 нм наблюдается поглощение, связанное с локализованными состояниями в зазоре подвижности стекол. Наличие локализованных состояний в зазоре подвижности позволяет использовать для перевода электронов из валентной зоны в зону проводимости фотоны с энергией, меньшей энергии зоны подвижности. Использование в качестве накачки лазерного излучения с длиной воны излучения в области 800 нм не позволяет осуществлять линейный механизм перевода электронов в зону проводимости. В данной работе реализован многофотонный механизм возбуждения электронной подсистемы с поглощением двух и/или трех фотонов.

Возбуждение электронной подсистемы стекол состава $0.5Li_2O$–$0.1Nb_2O_5$–$0.4P_2O_5$ фемтосекундным лазерным излучением с длиной волны 800 нм и длительностью импульсов 150 фс приводит к локальной фотоионизации. В результате релаксации сгенерированных таким образом электронов проводимости наблюдается локальное изменение физико-химических свойств стекол, в том числе изменение состава и структуры. Для изучения распределения элементов (O,

P и Nb) в образце после лазерного воздействия использовалась спектроскопия энергетической дисперсии. Измеренные значения концентраций для O, P и Nb составляют 59.6, 15.55 и 3.94 ат.% (соответственно 48.5, 24.5, и 18.6 вес.%) и находятся в хорошем соответствии с концентрациями по синтезу (отклонение не более 2.5 ат.%. Концентрация лития рассчитывалась из измеренного контраста обратно рассеянных электронов и составила 18.98 at.% (6.7 вес.%) при концентрации по синтезу 20 ат.%, что демонстрирует высокую точность расчетов. На рисунке 5.14а представлена микрофотография поперечного среза стекла в области лазерного воздействия. Лазерное излучение фокусировалось сверху-вниз. Изменение концентрационных профилей Li и Nb проводилось в режиме сканирования вдоль осей X и Y методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, результаты представлены на рисунках 5.14б и 5.14в. Видно, что в зоне воздействия лазерного излучения концентрация лития уменьшается почти на 8 ат.%, а концентрация ниобия увеличивается до 0.8 ат.% относительно исходной концентрации [188; 212; 215; 238].

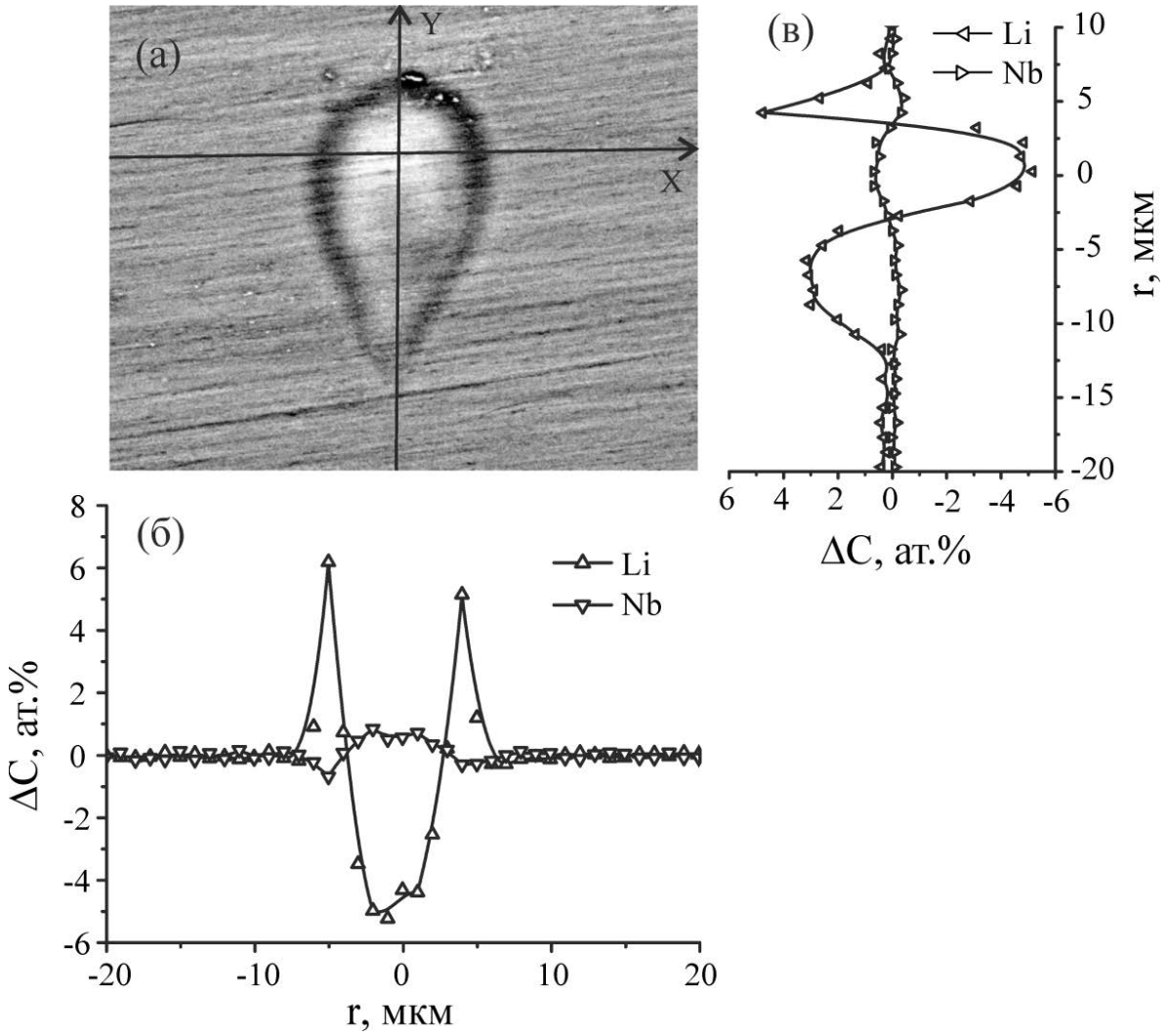

Рисунок 5.14 – (а) микрофотография поперечного среза стекла состава $0.5Li_2O–0.1Nb_2O_5–0.4P_2O_5$ и изменение концентрационных профилей Li и Nb вдоль осей сканирования (б) X и (в) Y.

Следует отметить различие в распределении элементов вдоль двух взаимно перпендикулярных осей. Распределение элементов вдоль оси X симметричное относительно центра фокального пятна лазерного излучения, в то время как вдоль оси Y наблюдается асимметричная картина (каплеобразная форма). Такая форма возникает при острой фокусировке фемтосекундного лазерного луча и образованием под его воздействием плазмы [94]. Обнаруженное локальное изменение состава стекла может быть объяснено диффузией элементов в условиях, когда высокочастотное фемтосекундное лазерное излучение за счет

возбуждения электронной подсистемы локально нагревает матрицу стекла на 1000÷2000◦С [239–241].

Для изучения влияния локальной фотоионизации фемтосекундным лазерным излучением исследуемого стекла проведено измерение серии спектров КРС в различных точках поперечного сечения фокальной области с шагом 2.5 мкм и диаметром исследуемой области 2 мкм. Для примера на рисунке 5.15 представлены спектры КРС стекла состава $0.5Li_2O–0.1Nb_2O_5–0.4P_2O_5$ в центре и за пределами фокальной области воздействия фемтосекундным лазерным излучением.

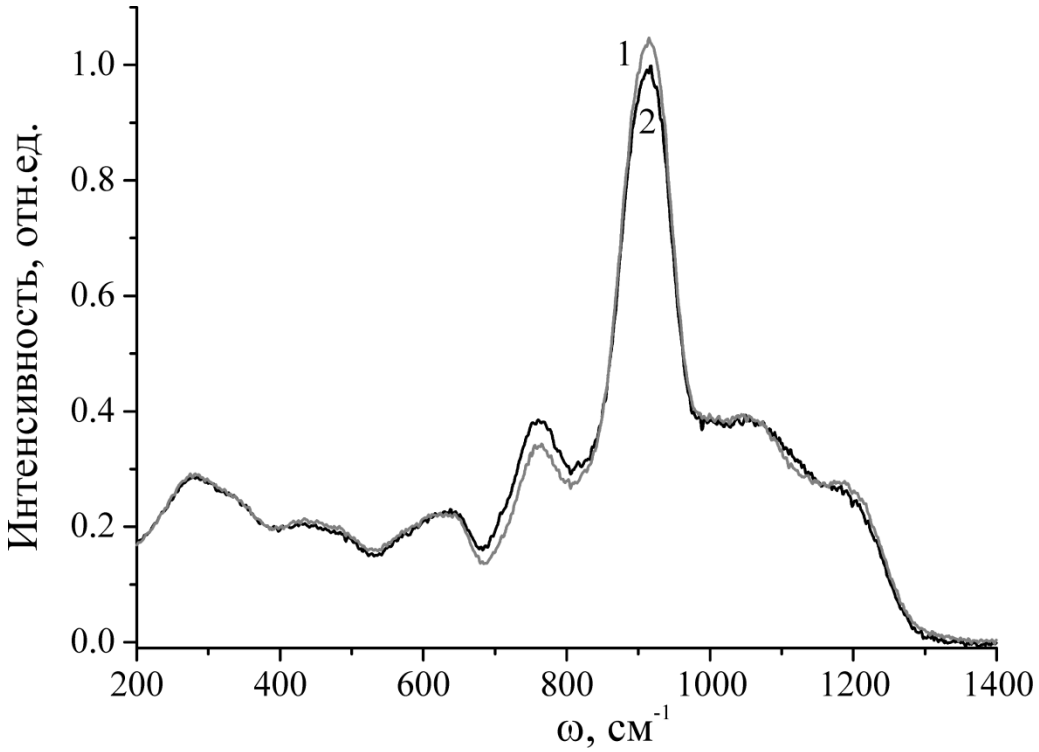

Рисунок 5.15 – Спектры КРС стекла состава $0.5Li_2O–0.1Nb_2O_5–0.4P_2O_5$ до и после фотоионизации фемтосекундным лазерным излучением.

На полученных спектрах КРС обнаружена обратно пропорциональная зависимость изменения интенсивности полос в области 760 $см^{-1}$ (колебания –P–O–P– структурных единиц) и 910 $см^{-1}$ (колебания связи Nb–O) (рисунок 5.16).

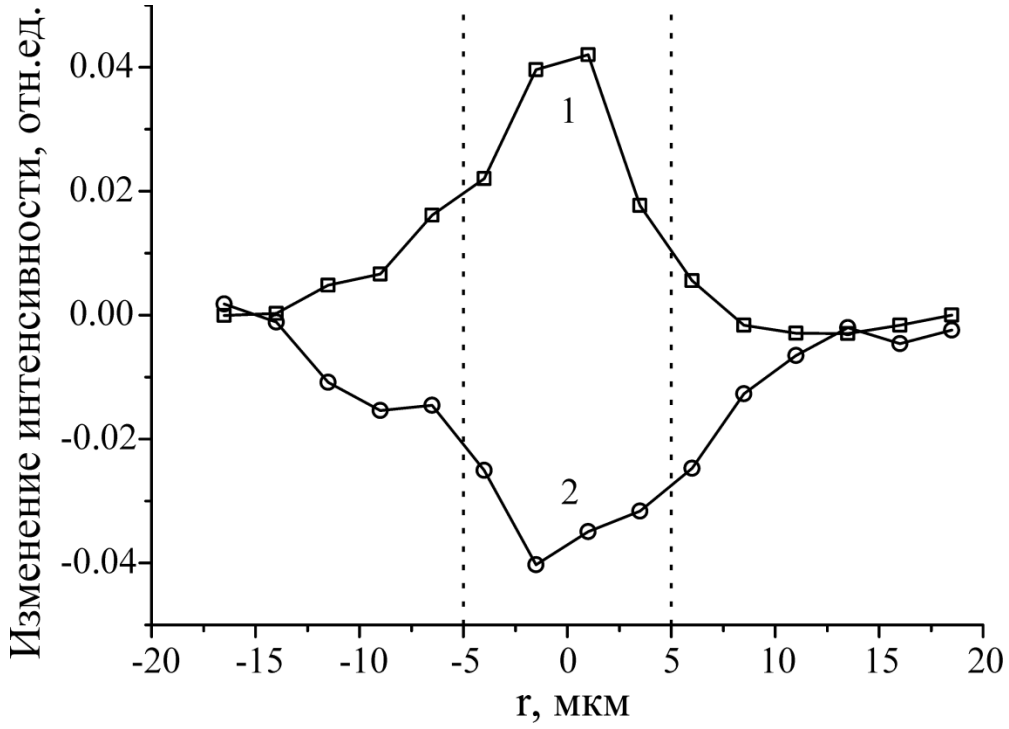

Рисунок 5.16 – Зависимость интенсивности КРС полос в области (1) 760 см$^{-1}$ (–P–O–P–) и (2) 910 см$^{-1}$ (Nb–O) от положения вдоль поперечного сечения фокальной области (штриховыми линиями обозначены границы фокальной области лазерного воздействия).

Как видно из рисунка 5.16, в центре фокального пятна наблюдается уменьшение интенсивности полосы КРС в области 910 см$^{-1}$ и увеличение в области 760 см$^{-1}$. Используя полученные в параграфе 5.1 данные о структурных особенностях ниобофосфатных стекол, можно сделать заключение, что в области воздействия фемтосекундным лазерным излучением наблюдается уменьшение количества ниобиевых октаэдров и увеличение количества связей –P–O–P–. Уменьшение количества ниобиевых октаэдров происходит, несмотря на увеличение концентрации ниобия в фокальной области лазерного воздействия (рисунок 5.14).

Диффузия ионов в твердом теле может быть обусловлена температурным градиентом и/или градиентом потенциала электрического поля. Эффективность термодиффузии и диффузии, вызванной электрическим полем для различных соединений может быть различной. В настоящее время для описания процессов

лазерно-индуцированной диффузии элементов в системах с зонным энергетическим спектром в качестве основной используется модель термодиффузии. При этом не учитывается перераспределение электронов проводимости в объеме материала, которое может приводить к разделению заряда и появлению электродвижущей силы.

5.3 Применение термодиффузионной модели к лазерно-индуцированной диффузии ионов в стеклах

Модель термодиффузии элементов под воздействием импульсного лазерного излучения, описанная в параграфе 1.4, была применена для описания разнонаправленной диффузии лития и ниобия в стеклах состава $0.5Li_2O–0.1Nb_2O_5–0.4P_2O_5$. В качестве источника лазерного излучения использовался фемтосекундный лазер с длиной волны 800 нм. В таблице 5.5 представлены параметры, использованные для расчета температуры в фокальной области фемтосекундного лазерного воздействия в объеме стекла состава $0.5Li_2O–0.1Nb_2O_5–0.4P_2O_5$, на рисунке 5.17 - результаты.

Таблица 5.5 – Значения параметров фемтосекундного лазерного излучения и характеристик стекла состава $0.5Li_2O–0.1Nb_2O_5–0.4P_2O_5$, используемых для расчета температурного распределения.

Параметры лазерного излучения				Характеристики стекла			
P_0, Вт	t_0, мкс	τ_0, фс	w, мкм	k, Вт/(м*К)	c, кДж/(кг*К)	ρ, кг/м^3	α, см$^{-1}$
1.2	0.1	50	5	0.6	0.96	2600	0.2

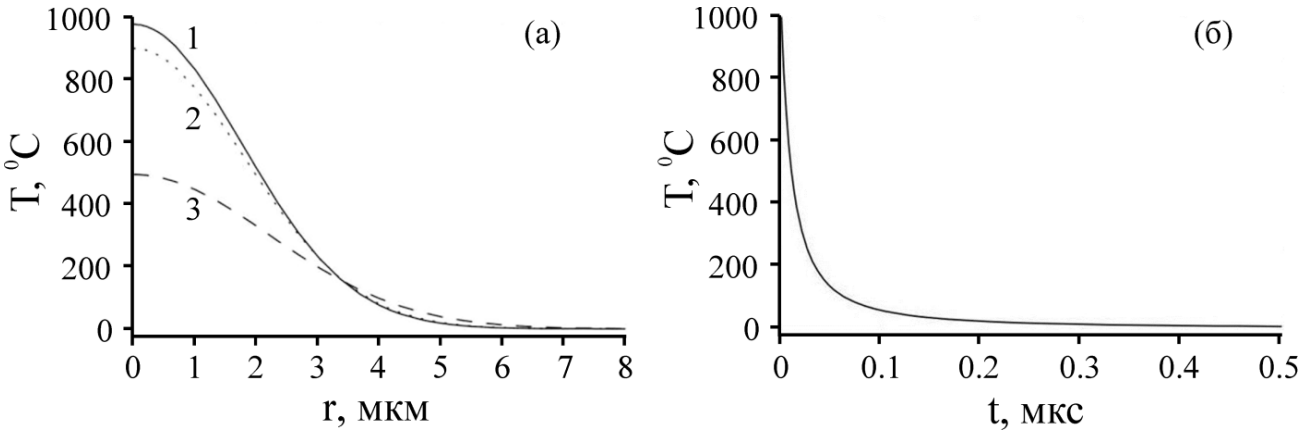

Рисунок 5.17 – Расчетное распределение температуры в пространстве (а) и изменение температуры в центре фокального пятна во времени (б) в литиевом ниобофосфатном стекле при фемтосекундном лазерном облучении: (1) сразу после воздействия лазерным импульсом, (2) через 1 нс, (3) через 10 нс.

Из рисунка 5.17 видно, что в центре фокального пятна в объеме стекла после воздействия фемтосекундным лазерным импульсом достигается температура порядка 1000 ^{0}C и наблюдается температурный градиент от центра фокального пятна к краю. Затем за счет теплопередачи температура в центре фокальной области уменьшается со временем и через 100 нс практически возвращается к исходному значению (до воздействия лазерным импульсом).

Применив описанную выше модель термодиффузии для исследуемой литиевой ниобофосфатной матрицы, можно получить распределение для лития, ниобия и кислорода после локального воздействия лазерными импульсами, представленные на рисунке 5.18. Сравнивая полученные экспериментальные распределения с распределениями согласно модели термодиффузии, обнаруживаем принципиальное несоответствие теоретической модели экспериментальным данным. Во-первых, экспериментальное распределение кислорода не меняется после локального возбуждения фемтосекундным лазерным излучением, что противоречит условию модели термодиффузии, при которой миграция ионов рассматривается через миграцию оксидов. Во-вторых, относительное изменение концентрации лития значительно больше изменения концентрации ниобия.

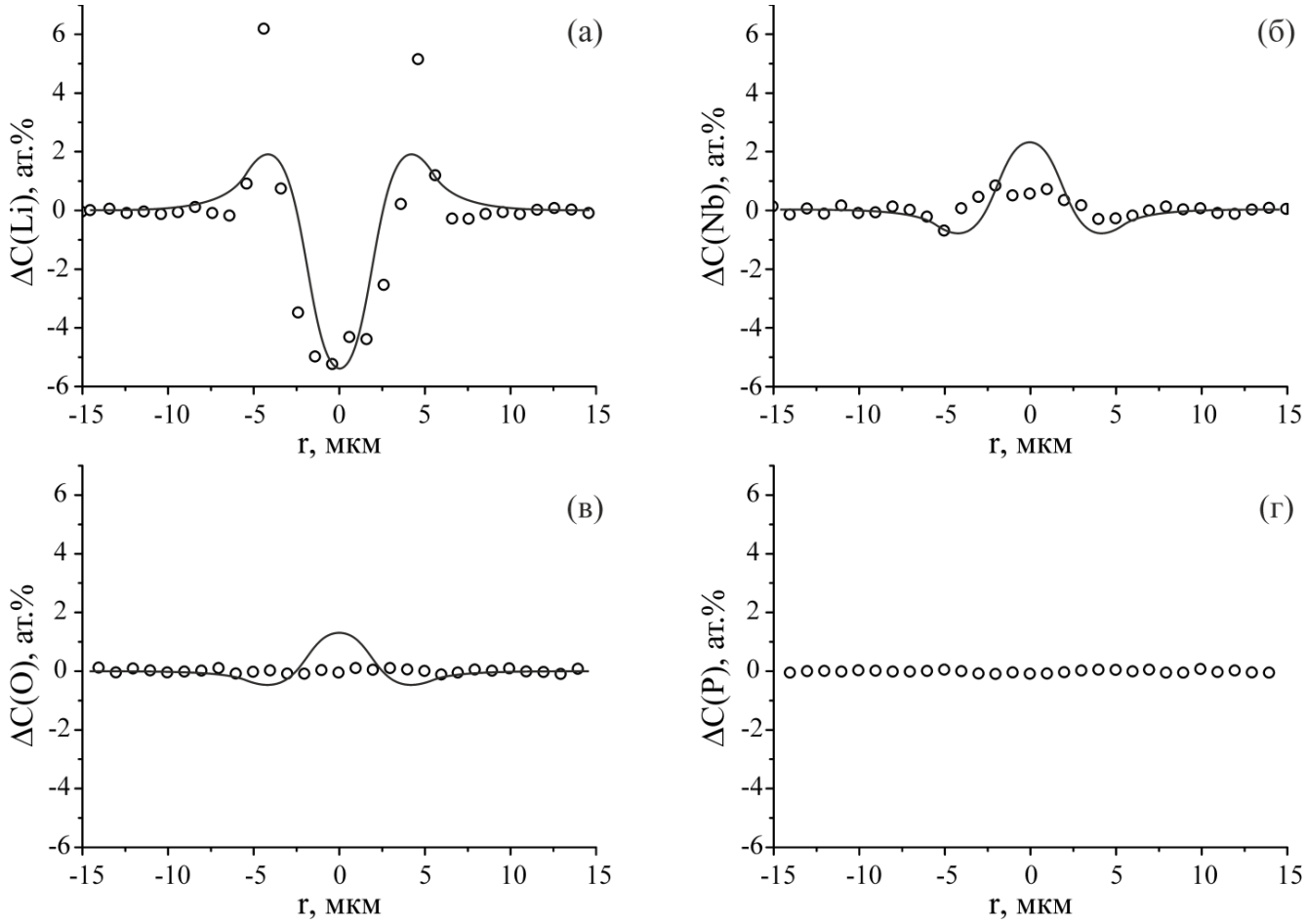

Рисунок 5.18 –Расчетные (сплошные кривые), согласно модели термодиффузии, и экспериментальные (точки) распределения компонентов стекла: (а) Li, (б) Nb, (в) O, (г) P в фокальной области лазерного воздействия.

Применимость термодиффузионной модели опровергается и данными модельного эксперимента, в котором между двумя сторонами пластинки (толщина 2.1 мм) образца стекла состава $0.4Na_2O$-$0.5P_2O_5$-$0.1Nb_2O_3$ создавался температурный градиент в 460 °C в течение 48 часов. Такой градиент температуры достигался за счет поддержания одной стороны пластинки образца при температуре 20 °C, а другой 480 °C (рисунок 5.19).

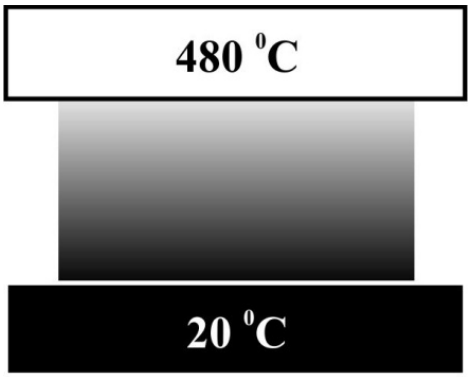

Рисунок 5.19 – Формирование градиента температуры в образце стекла состава $0.4Na_2O$-$0.5P_2O_5$-$0.1Nb_2O_3$.

На рисунке 5.20 представлена микрофотография поперечного среза пластинки стекла состава $0.4Na_2O$-$0.5P_2O_5$-$0.1Nb_2O_3$ после приложения градиента температуры. Точка 1 соответствует стороне образца, температура которой поддерживалась около 20 °С, точка 5 – противоположной стороне при 480 °С. В точках 1-5 проведено измерение спектров энергетической дисперсии с целью определения распределения ионов натрия в поперечном сечении образца (рисунок 5.21).

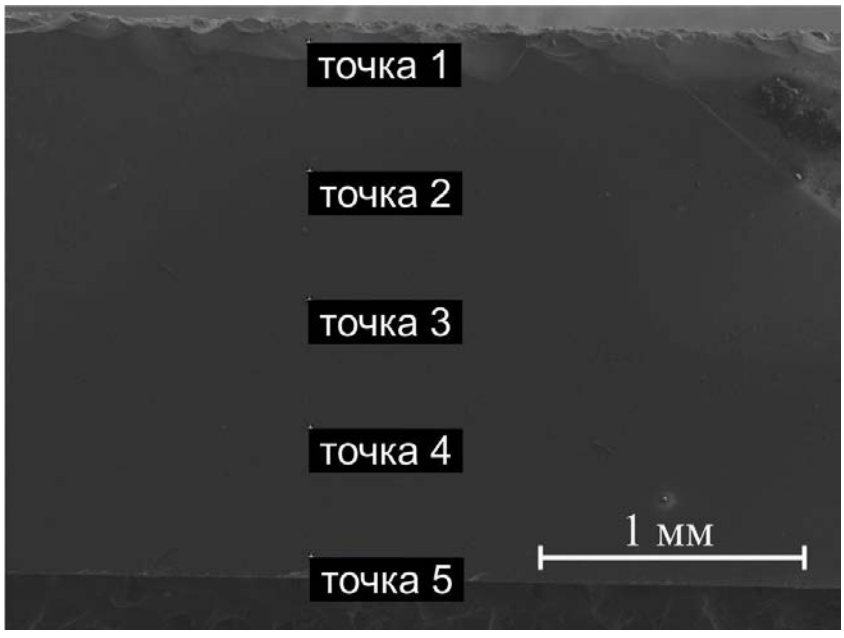

Рисунок 5.20 – Микрофотография поперечного сечения образца стекла состава $0.4Na_2O$-$0.5P_2O_5$-$0.1Nb_2O_3$ после приложения градиента температуры: точка 1 – 20 °С, точка 5 – 480 °С.

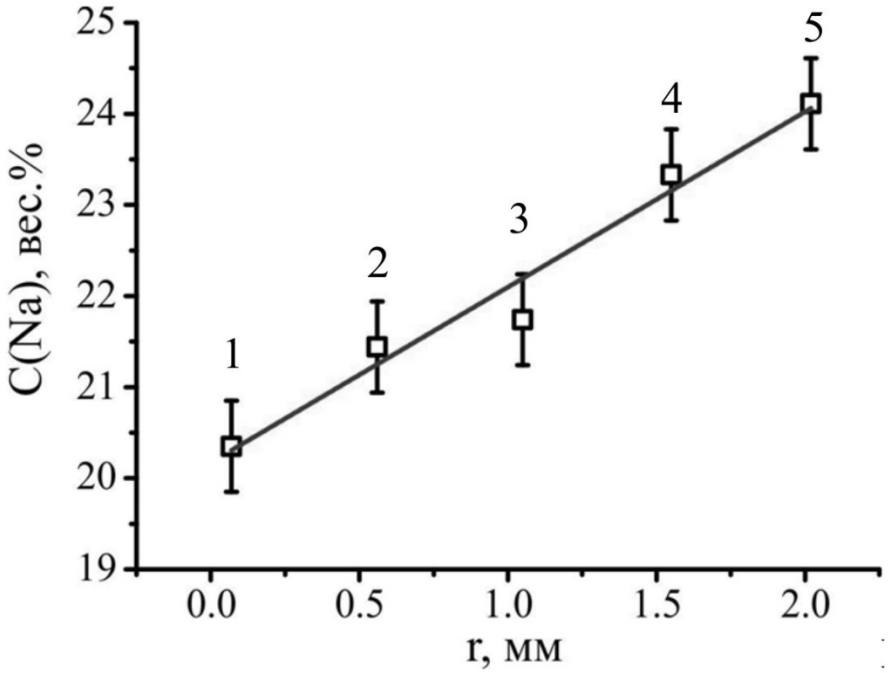

Рисунок 5.21 – График распределения концентрации натрия в поперечном сечении образца стекла состава $0.4Na_2O$-$0.5P_2O_5$-$0.1Nb_2O_3$ после приложения градиента температуры: точка 1 – 20 °С, точка 5 – 480 °С.

Как видно из рисунка 5.21, наблюдается монотонное увеличение концентрации ионов натрия от точки 1 к точке 5. Таким образом, в системе $0.4Na_2O$-$0.5P_2O_5$-$0.1Nb_2O_3$ в условиях градиента температуры наблюдается диффузия ионов натрия в «горячую» сторону.

Полученные данные противоречат расчетным данным согласно термодиффузионной модели. Таким образом, модель термодиффузии ионов не описывает наблюдаемые экспериментально результаты перераспределения объемных концентраций ионов лития и ниобия в условиях лазерно-индуцированной фотоионизации.

По всей видимости, несоответствие экспериментальных результатов и расчетных кривых заключается в том, что модель термодиффузии не учитывает возникающего в образцах стекол разделения заряда после фотоионизации лазером матрицы стекла, следствием которого является возникновение локального градиента потенциала. Таким образом, необходимо учитывать диффузию ионов под воздействием электростатического поля, формируемого в результате

объемного разделения зарядов, для чего необходимо определить временные границы процессов фотоионизации, диффузии электронов и релаксации возбужденной электронной подсистемы.

В модели термодиффузии начальным условием является распределение температуры в объеме стекла после воздействия лазерным излучением. При этом не принимается во внимание миграция электронов, а берется за начальное условие результат взаимодействия электронов с фононами – гауссово распределение температуры. Исследование процессов диффузии электронов в диэлектриках и взаимодействия с атомной подсистемой является сложной задачей в таких многокомпонентных системах, как ниобофосфатные щелочные стекла. С другой стороны, известно, что образование большого количества электронов проводимости приводит к локальной металлизации диэлектрика и процессы электрон-решеточной релаксации могут быть описаны законами, применяемыми к металлическим образцам [242]. Поэтому, кинетика взаимодействия возбужденной электронной подсистемы с атомной подсистемой в системах с зонным спектром исследовалась в данной работе на модельных образцах (монокристаллических пленках гадолиния и тербия), что позволяет оценить временные границы взаимодействия электронов в зоне проводимости с электронами и фононами.

5.4 Взаимодействие возбужденной электронной подсистемы с решеткой

Лазерное возбуждение поверхности твердого тела может приводить к генерации электрон-дырочных пар, которые термализуются за счет электрон-электронного (дырочно-дырочного) рассеяния и приходят в термодинамическое равновесие с решеткой за счет электрон-фононного рассеяния. Исследование динамики взаимодействия возбужденной электронной подсистемой с фононами и магнонами проводилось при помощи метода магнито-возбужденной оптической генерации второй гармоники с временным разрешением. Метод позволяет выделить вклад фононов и спина в динамику затухания возбужденного состояния

электронной подсистемы на поверхности магнитного материала. В качестве магнитных материалов использовались монокристаллические пленки Gd (0001) и Tb (0001) [243–245].

Высокочистые пленки Gd (0001) и Tb (0001) выращивались эпитаксиально на поверхности монокристалла W (110), помещенного на держателе гелиевого криостата. Подложка предварительно отжигалась в атмосфере кислорода при парциальном давлении 10^{-5} Па при температуре 1600 К в течение 45 мин с последующим быстрым нагревом до 2100 К для предотвращения загрязнения углеродом и серой. Процедура отжига повторялась несколько раз и предваряла создание каждой новой пленки. Пленки Gd и Tb толщиной 10-20 нм формировались на поверхности подложки методом термического напыления из тигля со скоростью 5-6 Å/мин. Толщина пленок контролировалась при помощи кварцевых микровесов. Напыление пленок осуществлялось при температуре подложки 330 К, затем проводился отжиг при температуре 700 К в течение_10 мин, во время которого формировались эпитаксиальные ферромагнитные пленки.

Схема измерения ГВГ с временным разрешением представлена на рисунке 2.4. Типичные результаты по экспериментальному определению «четных» и «нечетных» компонент ВГ с временным разрешением представлены на рисунке 5.22а. В верхней части рисунка 5.22а представлена кривая временной зависимости «четной», в нижней – «нечетной» компоненты ВГ, полученные с использованием выражений (2.6) и (2.7) соответственно. Разностные изменения линейного коэффициента отражения представлены в верхней части рисунка 5.22а (черная сплошная линия).

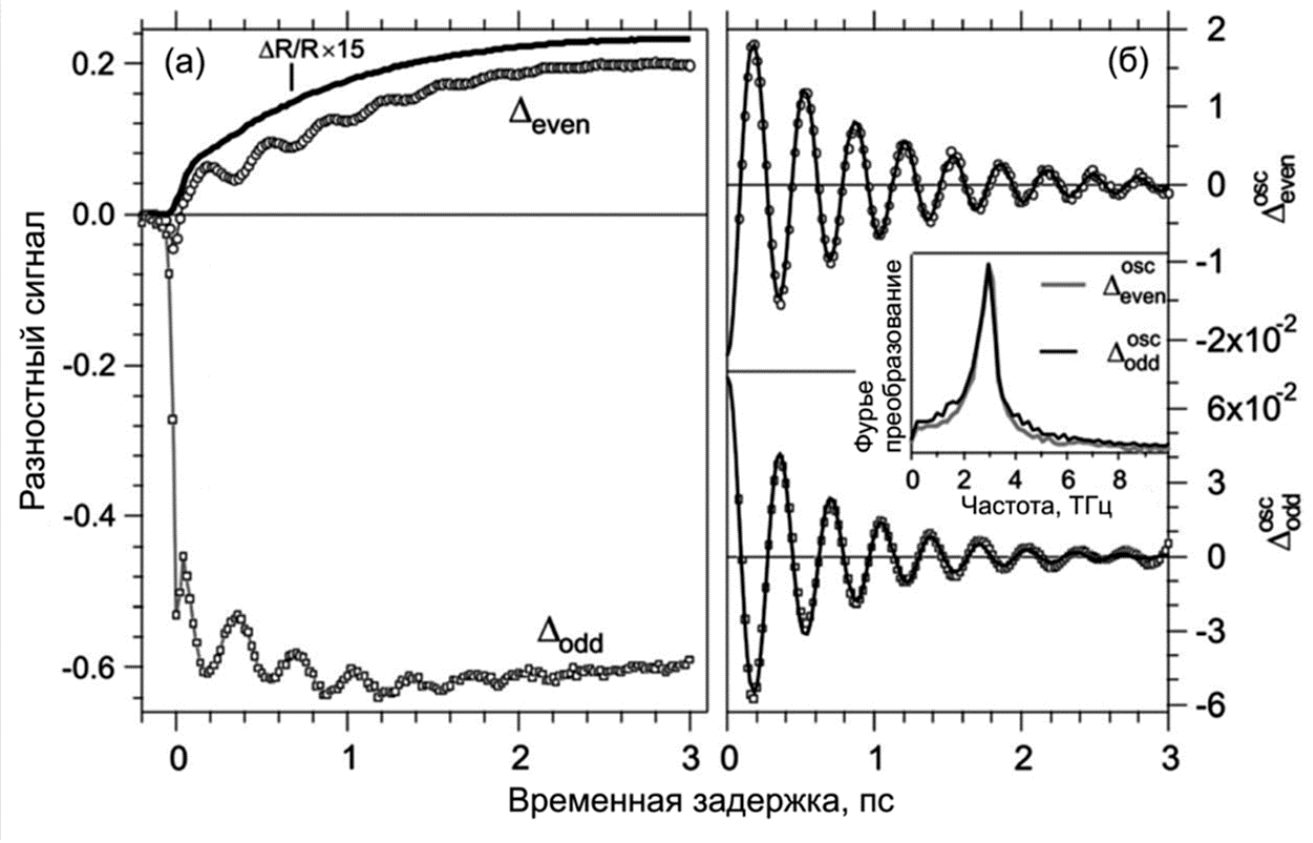

Рисунок 5.22 – (а) Временная зависимость «четной» (верхний график) и «нечетной» (нижний график) компонент ГВГ, полученный для монокристаллической пленки Gd(0001) толщиной 20 нм при температуре 90 К с использованием лазерных импульсов с длиной волны 815 нм и длительностью 35 фс. (б) Когерентная часть «четной» и «нечетной» компонент ВГ, полученные из кривых (а) путем сглаживания и вычитания некогерентного фонового сигнала. На вставке представлены результаты соответствующих Фурье преобразований.

На рисунке 5.22а хорошо видны происходящие в течение 3 пс после возбуждения электронной подсистемы когерентные и некогерентные процессы, приводящие к осциллирующему и неосциллирующему вкладу в изменение сигнала ВГ соответственно. Коэффициент линейного отражения R растет и выходит на насыщение через 2 пс, что согласуется с хорошо известным процессом образования так называемых «горячих» электронов за счет электрон-электронного взаимодействия и последующим выходом в равновесное состояние с решеткой за счет электрон-фононного взаимодействия [245]. Образование

«горячих» электронов отражается в быстром (порядка 100 фс) росте значения $\Delta R/R$. Далее скорость изменения $\Delta R/R$ уменьшается благодаря уменьшению температуры «горячих» электронов и росту температуры решетки в результате электрон-фононного взаимодействия. Подобная зависимость наблюдается и для некогерентной части $\Delta_{even}(t)$. Поскольку кривая $\Delta_{even}(t)$ повторяет тенденции временной зависимости, характерные для линейного отражения, следовательно, некогерентный вклад связан с изменением «нечетной» компоненты ВГ при электрон-фононном взаимодействии.

Поведение разностной «четной» компоненты ВГ сильно отличается от «нечетной» и демонстрирует сверхбыстрый скачок (в пределах разрешающей способности экспериментальной установки) намагниченности поверхности исследуемого образца примерно до 50 % величины, соответствующей равновесному состоянию. Далее некогерентная часть $\Delta_{odd}(t)$ уменьшается до приблизительно 40 % равновесной величины и стабилизируется на данном уровне на время более чем 50 пс. Восстановление $\Delta_{odd}(t)$ к уровню, который наблюдался до прихода импульса «возбуждения», происходит за время около 500 пс.

Когерентная составляющая связана с резонансным взаимодействием спин-поляризованных электронов с магнонами. При таком взаимодействии электроны теряют когерентность за время порядка 3 пс (рисунок 5.22). Полученное значение коррелирует со временем взаимодействия электронов с фононами, при котором электронная подсистема выходит в термодинамическое квази-равновесие.

Обобщая результаты по исследованию временных характеристик эволюции лазерно-индуцированной возбужденной электронной подсистемы, можно обозначить следующие временные интервалы:

1. электрон-электронное рассеяние происходит за времена порядка сотен фемтосекунд с образованием «горячих» электронов;
2. электрон-фононное взаимодействие, сопровождающееся передачей энергии от электронной подсистемы – матрице и достижением состояния термодинамического квази-равновесия, проходит за несколько пикосекунд.

3. Состояние термодинамического квази-равновесия длится десятки пикосекунд.
4. Вся система релаксирует к исходному состоянию за единицы наносекунд.

5.5 Лазерно-индуцированная диффузия ионов в системах с зонных спектром, как результат пространственного разделения зарядов и температурного градиента

Используя данные о времени электрон-электронного рассеяния и взаимодействия возбужденной электронной подсистемы с решеткой в данной работе предлагается модель, учитывающая и температурный градиент, обуславливающий термодиффузию ионов в матрице стекла, и градиент потенциала при лазерно-индуцированном пространственном разделении заряда. Процесс миграции ионов лития и ниобия в неупорядоченной полимерной фосфатной матрице под воздействием фемтосекундными лазерными импульсами рассмотрен с точки зрения совокупности эффектов пространственного разделения заряда и температурного градиента.

Пространственное разделение зарядов формируется в результате локальной фотоионизации стекла и быстрого (за времена порядка сотен фемтосекунд) перераспределения электронов. При этом для электронов расстояния в десятки микрометров легко преодолеваются даже при отсутствии температурного градиента. Подтверждением служит результат модельного эксперимента по линейной фотоионизации фосфатных стекол с серебром при облучении непрерывным слабоинтенсивным лазерным излучением (гелий-кадмиевый лазер, длина волны 325 нм, мощность 10 мВт, диаметр фокального пятна 1 мкм). На рисунке 5.23 представлены микрофотографии лазерного пятна (а), поверхности стекла состава $0.5Ag_2O–0.4P_2O_5–0.1Nb_2O_5$ (б), и распределение серебра по поверхности (в), измеренное методом спектроскопии энергетической дисперсии.

Температура в центре фокального пятна лазерного излучения не превышала 3 градусов выше комнатной.

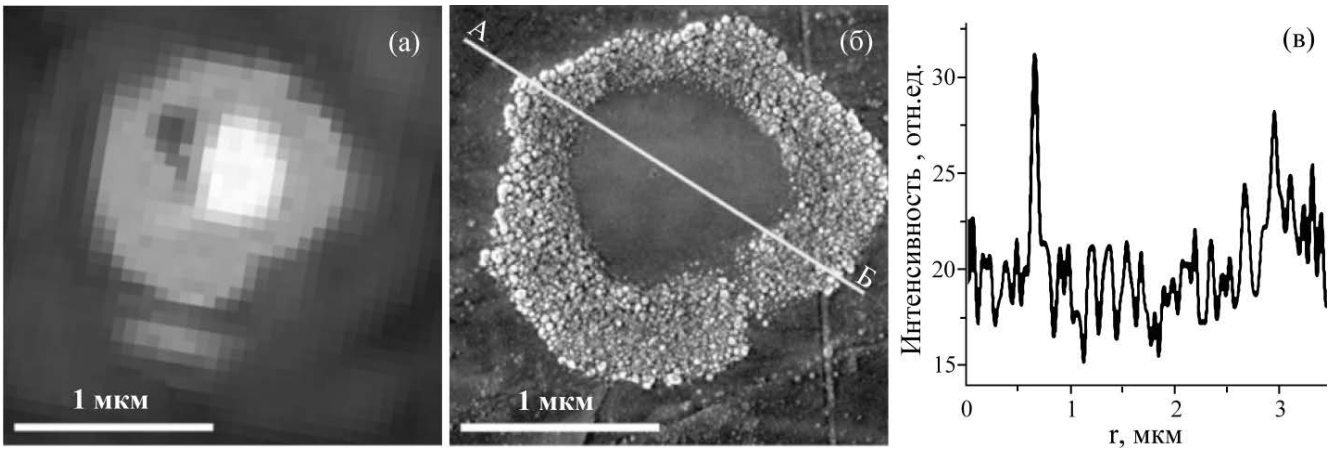

Рисунок 5.23 – Линейная фотоионизация поверхности стекла состава $0.5Ag_2O–0.4P_2O_5–0.1Nb_2O_5$. (а) микрофотография пятна лазерного излучения, (б) микрофотография образца стекла после облучения в течение 10 мин, (в) распределение серебра вдоль линии АБ.

Из рисунка 5.23 видно, что за пределами фокального пятна лазерного излучения происходит восстановление серебра с образованием наночастиц. Таким образом, демонстрируются результаты явления переноса заряда за пределы области стекла, в которой происходит фотоионизация: свободные электроны восстанавливают серебро до металлического состояния. Диффузия самих ионов серебра из фокальной области в данном эксперименте не обнаружена, поскольку количество серебра у поверхности в области лазерного воздействия и за пределами области формирования наночастиц одинаковое (рисунок 5.23в).

При описании диффузии ионов в условиях градиента потенциала в качестве начальных условий принимается гауссово распределение электронов и катионов, образовавшихся в фокальной области лазерного излучения в результате многофотонной фотоионизации за время действия лазерного импульса. Пример подобного распределения представлен на рисунке 5.24а, где синяя линия – пространственное распределение отрицательного заряда (электронов), а красная – положительного заряда (катионов лития) в центросимметричной системе координат. После электрон-электронного рассеяния, проходящего за сотни

фемтосекунд, электронное облако, состоящее из электронов проводимости, перераспределяется по гауссу с площадью, равной площади первоначального распределения, но с большей полушириной (рисунок 5.24б). Далее в течение нескольких пикосекунд электроны взаимодействуют с фононами, передавая энергию решетке и увеличивая ее энергию. Гауссово распределение электронов определяет гауссову форму распределения температуры, принимаемой за начальное распределение в модели термодиффузии элементов стекла. Сумма двух гауссовых распределений положительного и отрицательного зарядов демонстрирует объемное состояние с разделенными зарядами вблизи фокальной области лазерного излучения (рисунок 5.24в). Если полученное распределение заряда разбить на сферы с толщиной стенок в виде дельта функций и различным зарядом на поверхности, то можно определить распределение потенциала от сфер с различным радиусом и зарядом. Интеграл по всем сферам с бесконечно малой толщиной стенок позволяет определить распределение потенциала при состоянии с разделением заряда (рисунок 5.24г).

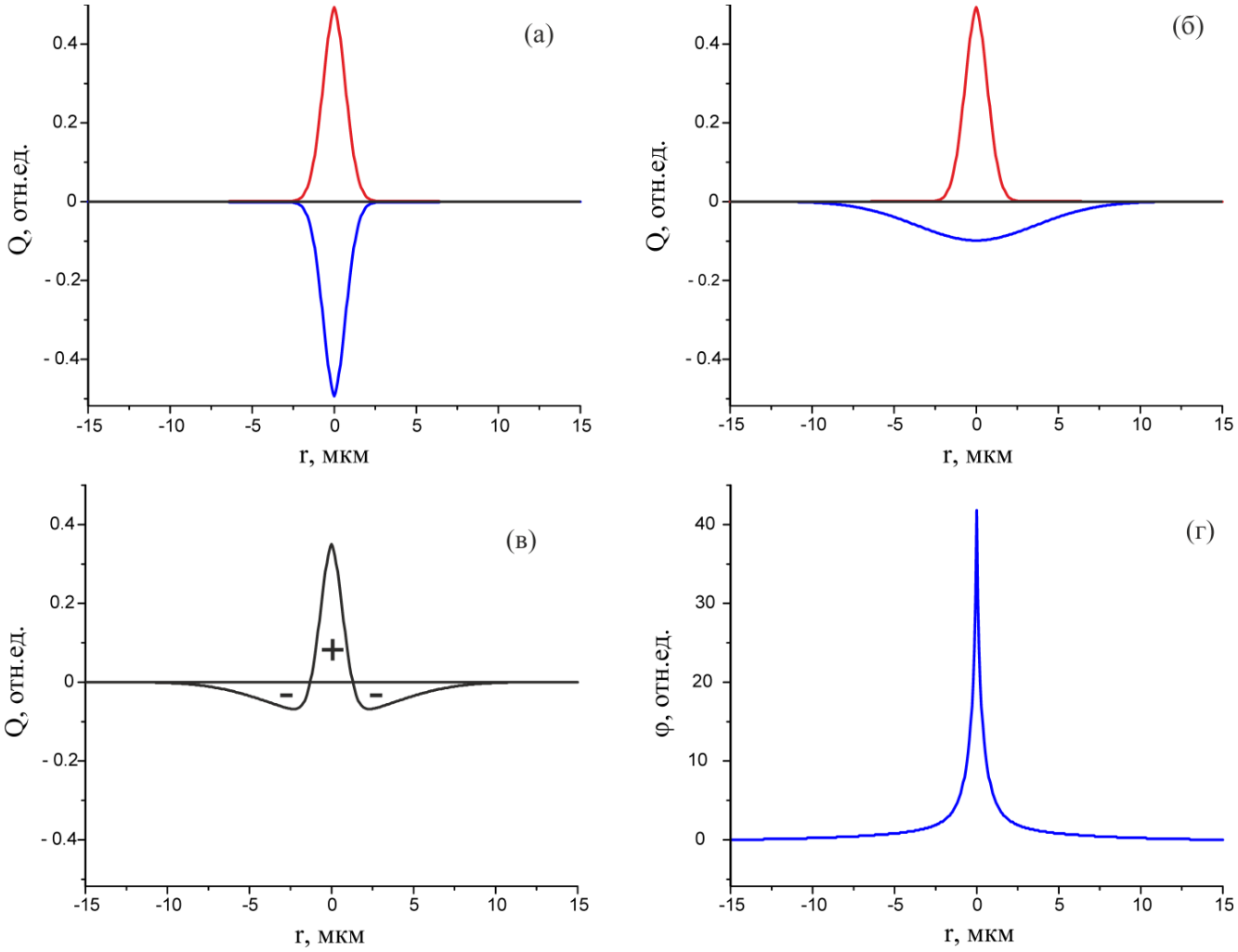

Рисунок 5.24 – Пространственное распределение (а) отрицательного (синий) и положительного (красный) заряда в результате фотоионизации, (б) распределение положительного и отрицательного зарядов после электрон-электронного рассеяния, (в) результирующее распределение зарядов, (г) пространственное распределение потенциала.

Полученный градиент потенциала заряда наглядно демонстрирует направление электродвижущей силы от центра фокального пятна лазерного излучения на периферию. Поскольку по данным энергодисперсионного анализа, диффузии фосфора и кислорода не происходит, а наблюдается только диффузия лития и ниобия, то в предлагаемой модели диффузии ионов постулируются следующие условия:

– полимерные фосфатные цепи не участвуют в диффузии;

- диффузия элементов осуществляется в виде диффузии ионов в условиях градиента электрического потенциала и градиента температуры;
- должен выполняться принцип электронейтральности локального объема в стекле.

При фокусировке лазерных импульсов фемтосекундной длительности в объеме твердого тела может происходить многофотонная фотоионизация с электронов проводимости. Взаимодействие электронов проводимости с атомами решетки приводит к локальному увеличению температуры и образованию температурного градиента. С другой стороны, электроны проводимости, образованные локально в фокальной области воздействия лазерного излучения, в условиях концентрационного градиента мигрируют из области лазерного воздействия в смежную область. Миграция электронов приводит к локальному пространственному разделению зарядов в объеме стекла и созданию градиента электрического потенциала.

Состояние с разделенными зарядами создает электродвижущую силу для ионов лития и ниобия. При этом подвижность ионов лития выше, чем ионов ниобия. Литий мигрирует из центра фокальной области на периферию, увлекаемый потоком электронов проводимости, оставляя анионы кислорода. Одновременно с этим в результате электрон-фононного взаимодействия происходит локальный нагрев матрицы стекла. Температура размягчения исследуемых стекол находится в области 520◦С, согласно расчетным данным температура в центре фокальной области может достигать 1000 ^{0}С (рисунок 5.17). В условиях температурного градиента происходит термодиффузия ионов лития и ниобия, обратная по направлению диффузии в условиях градиента потенциала заряда. Ближе к центру фокальной области лазерного воздействия локальная температура больше, чем на периферии, и подвижность ионов выше. Поскольку ионы лития диффундировали вслед за электронами достаточно далеко от центра, то в процессе термодиффузии, по большей части, участвуют катионы ниобия, диффундирующие в центр фокального пятна. В условиях соблюдения принципа электронейтральности литий встраивается в матрицу на периферии фокальной

области лазерного воздействия, а катионы ниобия образуют связь с анионами кислорода, оставшимися в центральной части фокальной области после фотоионизации, миграции электронов и диффузии ионов лития в объеме стекла. На рисунке 5.25 схематически представлен процесс диффузии электронов, катионов лития и ниобия при локальной фотоионизации фемтосекундным лазерным излучением матрицы литиевого ниобофосфатного стекла.

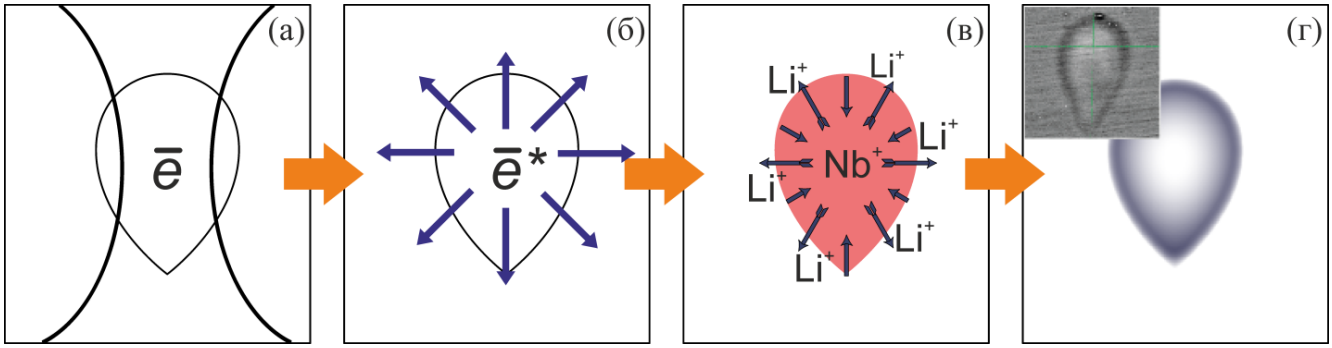

Рисунок 5.25 – Схематическое изображение процессов, обусловленных миграцией лазерно-индуцированных электронов в системе с зонным спектром: (а) фотоионизация, (б) образование электронов проводимости, диффузия и нагрев матрицы, (в) разнонаправленная диффузия катионов лития в условиях градиента электрического потенциала и катионов ниобия в условиях градиента температуры, (г) результирующее распределение ионов (на вкладке микрофотография).

Локальное изменение состава приводит к изменению структуры стекла, о чем свидетельствуют спектры КРС, измеренные в фокальной области воздействия лазерным излучением и за его пределами (рисунок 5.15 и 5.16). Обнаруженное в фокальной области увеличение интенсивности полосы КРС, соответствующей колебаниям связи фосфатных тетраэдров через мостиковый кислород согласуется с данными исследования влияния концентрации ионов лития на длину полимерных цепочек. Как экспериментально показано в параграфе 5.1, при уменьшении концентрации лития, длина полимерных цепей увеличивается, что и наблюдается в области воздействия фемтосекундным лазерным излучением.

Концентрация ниобия в центре фокальной области увеличивается, но интенсивность полосы КРС, соответствующая симметричным валентным колебаниям ниобиевых октаэдров $[NbO_6]^-$ уменьшается (рисунок 5.16). Это может быть следствием быстрого охлаждения фокальной области после импульсной фотоионизации, в результате чего катионы ниобия диффундируют в центральную часть фокальной области, образуют связи с анионами кислорода, но не образуют симметричных октаэдров.

5.6 Взаимодействие между системами с дискретным и зонным энергетическими спектрами

Основными процессами при взаимодействии систем с дискретным и зонным спектром, возбужденных лазерным излучением, являются перенос электрона и перенос энергии. Как правило, первый процесс определяется донорно-акцепторными свойствами систем по отношению друг к другу, а второй – разницей энергетических зазоров между электронными состояниями (чем меньше отклонение, тем выше вероятность процесса).

Взаимодействие лазерно-возбужденных систем с зонным и дискретным энергетическим спектром исследовано на примере оксидных [214; 246] и халькогенидных [247–251] матриц. Процесс передачи энергии наблюдался в системах с зонным спектром, активированных ионами редкоземельных металлов. При этом происходит как передача энергии от РЗИ к матрице, так и обратный процесс. Передача энергии от РЗИ к системе с зонным энергетическим спектром наблюдалась в халькогенидных стеклах системы Ga-Ge-S:Er^{3+}. На рисунке 5.26а схематически представлен процесс передачи энергии от иона эрбия, возбужденного за счет многофотонного поглощения, матрице халькогенидного стекла. Результатом такой передачи энергии является увеличение проводимости материала. На рисунке 5.26б представлена зависимость фотопроводимости от интенсивности лазерного излучения. Значение тангенса угла наклона

свидетельствует о квадратичной зависимости фотопроводимости от интенсивности возбуждения, что согласуется с механизмом двухфотонного поглощения излучения ионами эрбия и генерацией свободных электронов за счет передачи полученной энергии матрице стекла.

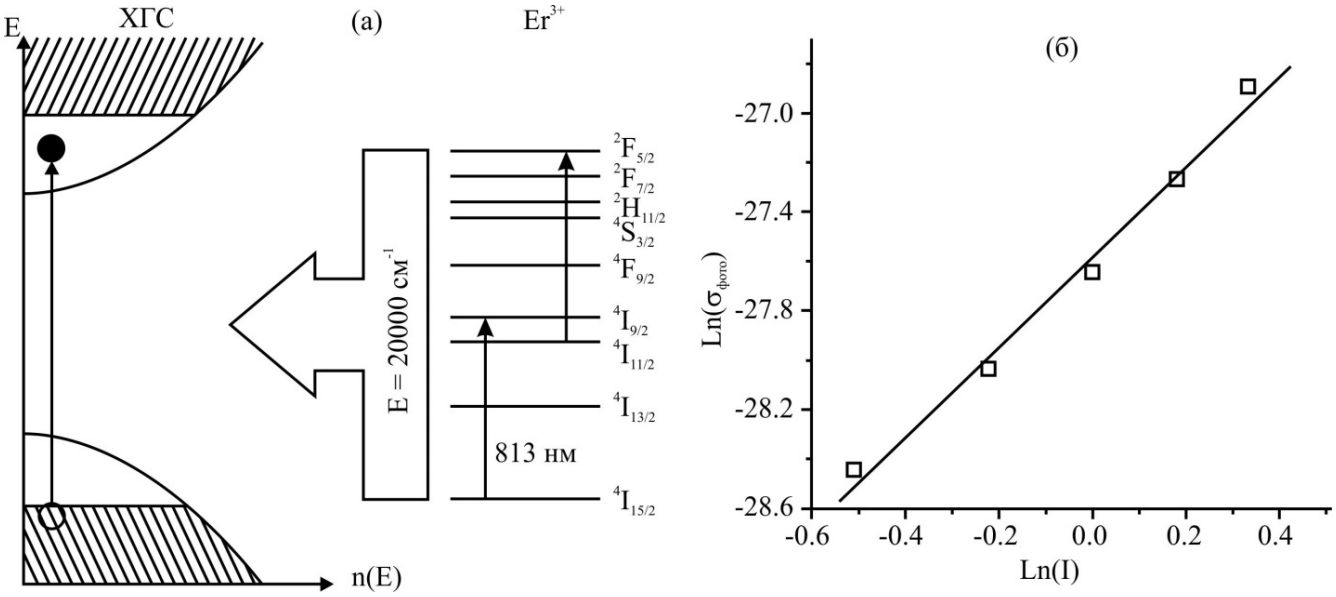

Рисунок 5.26 – Передача энергии от иона эрбия матрице халькогенидного стекла (а) и квадратичная зависимость фотопроводимости матрицы от интенсивности лазерной накачки (б).

Процесс передачи энергии от матрицы – редкоземельным ионам наблюдался по спектрам возбуждения люминесценции. На рисунке 5.27 для примера приведен спектр возбуждения люминесценции (на длине волны 610 нм) ионов европия в поликристаллической матрице оксида иттрия. Как видно из рисунка, люминесценция европия возбуждается как через электронные переходы самих люминесцентных центров (узкие полосы в диапазоне от 300 до 550 нм), так и через матрицу (спектральная область левее 300 нм).

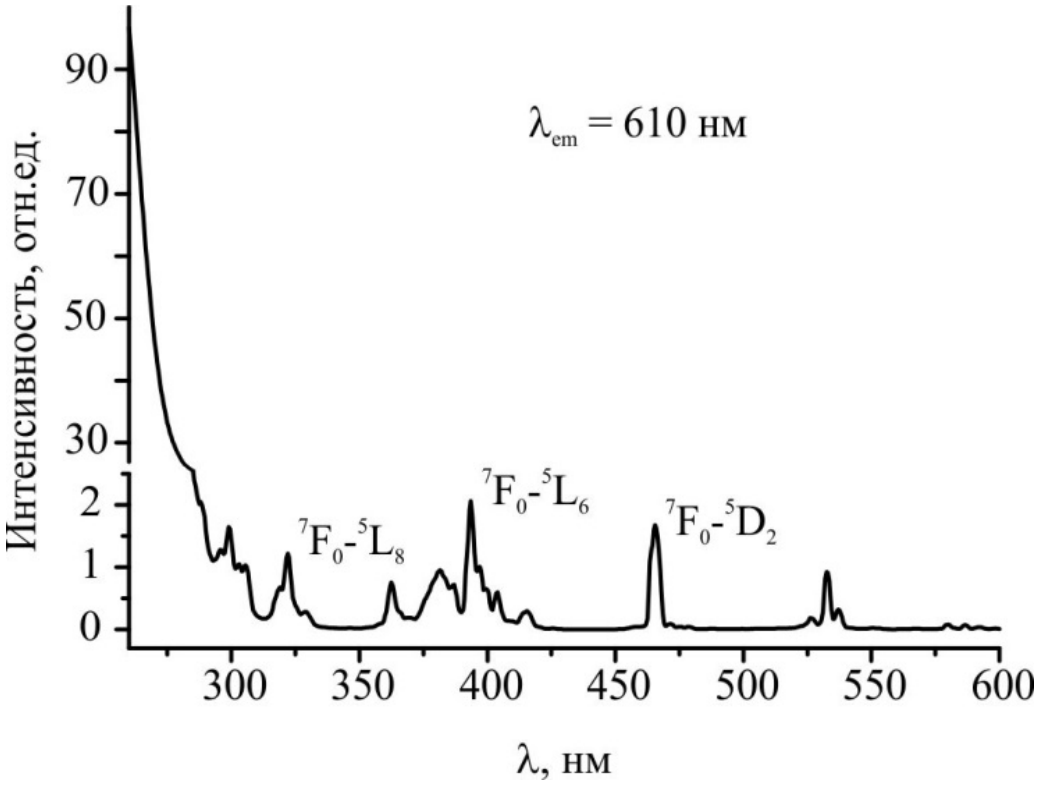

Рисунок 5.27 – Спектр возбуждения люминесценции ионов европия в матрице оксида иттрия, длина волны люминесценции 610 нм.

При использовании излучения с длиной волны меньше 300 нм происходит возбуждение валентных электронов матрицы с образованием электронов проводимости, перенос энергии от электронов проводимости к ионам европия и излучательная релаксация. Электроны проводимости могут мигрировать на расстояние, равное длине свободного пробега электронов в данной матрице и передавать энергию возбуждения ионам редкоземельных металлов в области, где отсутствовало лазерное возбуждение.

Перенос электрона от лазерно-возбужденной системы с дискретным энергетическим спектром к системе с зонным спектром исследовался в гибридной системе фуллерен – наночастица золота. При возбуждении молекул фуллерена в растворе бензонитрила лазерным излучением с длиной волны 330 нм наблюдается широкая полоса люминесценции в ближнем ИК диапазоне (рисунок 5.28). На рисунке 5.28а видно, что интенсивность люминесценции фуллерена монотонно уменьшается с увеличением концентрации наночастиц золота в растворе.

Зависимость интегральной интенсивности от концентрации наночастиц золота в растворе имеет экспоненциальный характер (рисунок 5.28б).

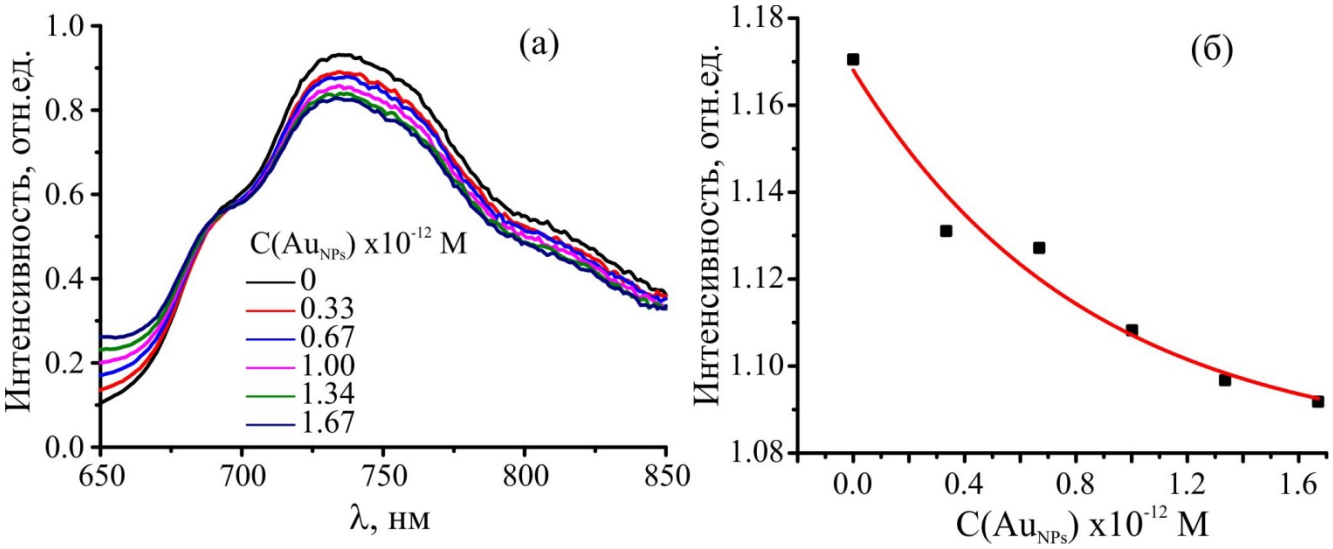

Рисунок 5.28 – Спектры люминесценции (а) и кривая зависимости интегральной интенсивности люминесценции (б) фуллерена при различной концентрации золотых наночастиц в растворе. Длина волны возбуждения 330 нм.

Уменьшение интенсивности люминесценции связано с тушением за счет переноса электрона с молекул фуллерена на золотые наночастицы (рисунок 5.29). Фуллерен поглощает энергию фотона с длиной волны 330 нм и переходит в возбужденное состояние. Далее возможны различные пути конверсии возбужденного состояния, в число которых входит излучательная релаксация. Появление дополнительного канала конверсии уменьшает населенность возбужденного состояния и, как следствие, уменьшает интенсивность люминесценции.

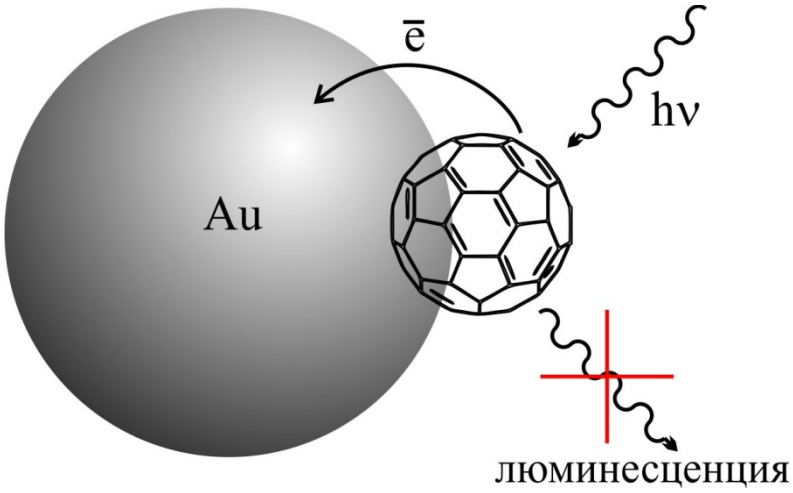

Рисунок 5.29 – Лазерно-индуцированный перенос электрона с молекулы фуллерена на золотую наночастицу, сопровождающийся тушением люминесценции.

Перенос электрона и перенос энергии в системах с энергетическим и зонным спектром представляет большой практический интерес, поскольку открывает возможности управления этим процессом при помощи лазерного излучения. Явление тушения люминесценции за счет переноса электрона может использоваться для «выключения-включения» люминесценции, если менять донорно-акцепторные свойства в гибридной системе, объединяющей систему с дискретным и зонным спектром.

5.7 Практическое применение лазерно-индуцированной миграции электронов и ионов в системах с зонным спектром

Изменение состава и структуры ниобофосфатных стекол, обусловленные локальной фотоионизацией и миграцией электронов проводимости, неизбежно приводят к значительному локальному изменению всех физико-химических свойств этих стекол, в частности, к изменению показателя преломления. На рисунке 5.30 представлены результаты измерения показателя преломления в поперечном сечении фокальной области. Как видно из рисунка, контраст

показателя преломления в области воздействия лазерным излучением достигает значения 10^{-2}. Столь высокое значение контраста показателя преломления достигается за счет локального изменения состава и структуры, связанного с миграционными процессами.

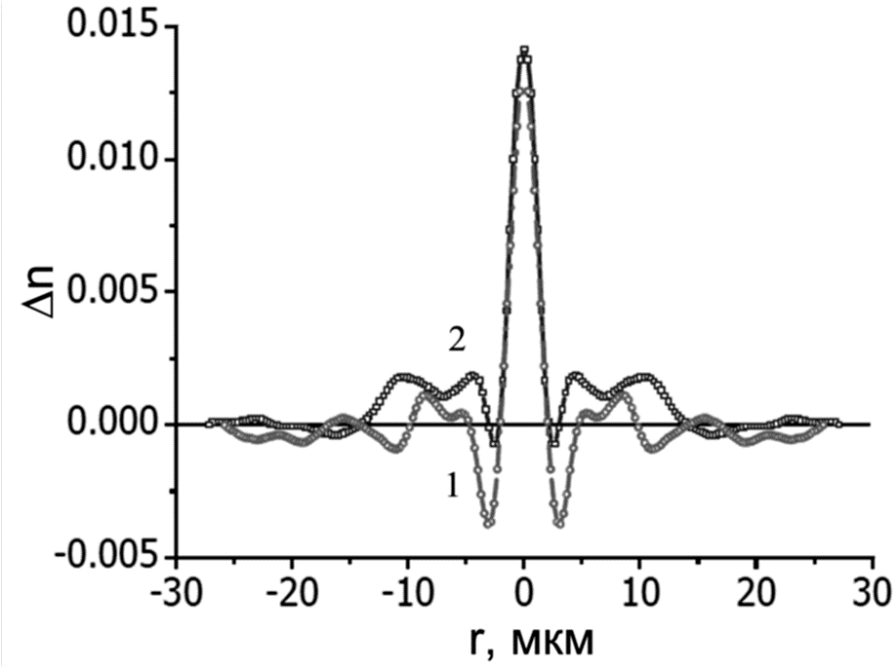

Рисунок 5.30 – Зависимости показателя преломления в поперечном сечении фокальной области ниобофосфатного стекла при различных скоростях сканирования лазерным излучением (1) 10 мм/с, (2) 20 мм/с.

Локальное увеличение показателя преломления может быть использовано для создания в объеме стекла различных оптических элементов, таких как волноводы, делители, оптические линзы, калибровочные элементы оптических томографов, дифракционных решеток и т.д. На рисунке 5.31 представлена микрофотография оптических волноводов, созданных при помощи сканирования фемтосекундным лазерным излучением в объеме стекла состава $0.5Li_2O–0.1Nb_2O_5–0.4P_2O_5$.

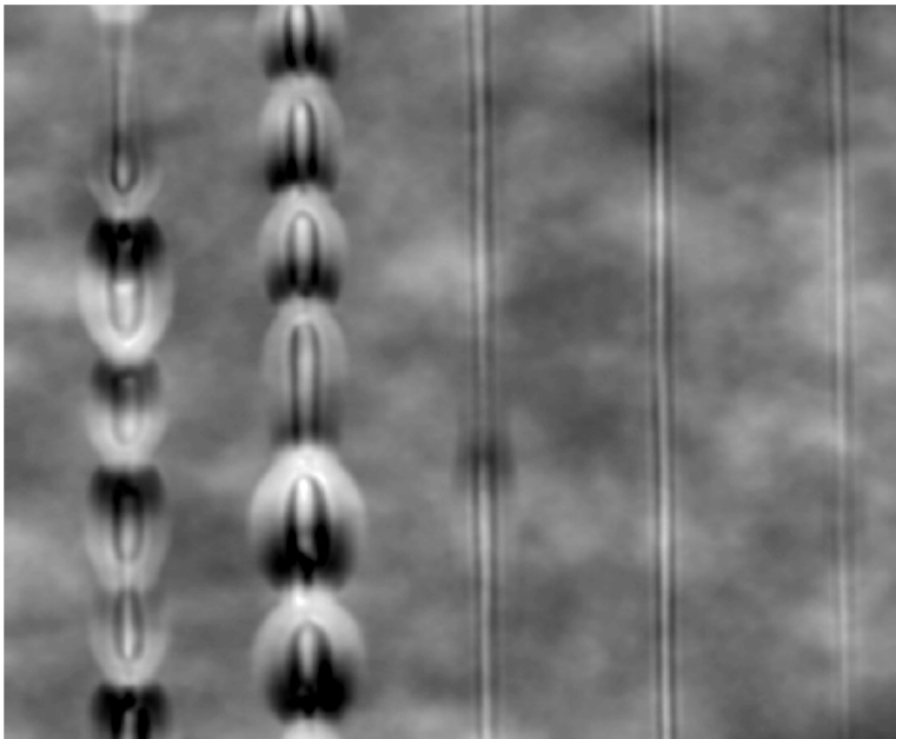

Рисунок 5.31 – Микрофотография волноводов в объеме стекла состава $0.5Li_2O–0.1Nb_2O_5–0.4P_2O_5$, полученных при различных скоростях сканирования лазерным излучением (слева) 10 мм/с, (справа) 20 мм/с

Выводы к главе

Исследованы физико-химические свойства фосфатных стекол, модифицированных оксидами щелочных металлов и ниобия, в том числе методами спектроскопии КРС определены структурные особенности стекол в зависимости от состава с точки зрения полимерной неупорядоченной матрицы. Обнаружено влияние концентрации и типа щелочного иона на длину полимерных цепей и длину терминальной связи P-O.

Исследованы процессы, обусловленные локальной лазерно-индуцированной многофотонной ионизацией систем с зонным спектром. Методом энергодисперсионного анализа обнаружено, что в фокальной области лазерного воздействия происходит диффузия лития и ниобия. При этом диффузии фосфора

и кислорода не зафиксировано. Показано, что модель термодиффузии не описывает наблюдаемую диффузию лития и ниобия.

На модельных образцах исследована кинетика генерации «горячих» электронов и взаимодействия возбужденной электронной подсистемы с решеткой. Экспериментально определено, что генерация «горячих» электронов происходит за время порядка сотен фемтосекунд. Электрон-фононное взаимодействие длится в течение нескольких пикосекунд и приводит к разогреву решетки. Через несколько наносекунд электронная и атомная подсистемы релаксируют к исходному состоянию. Полученные данные по временным диапазонам взаимодействия возбужденной электронной подсистемы с решеткой использовалась для обоснования предлагаемой модели диффузии ионов в условиях температурного градиента и градиента электрического потенциала в системах с зонным спектром.

Под воздействием фемтосекундных лазерных импульсов в литиевых ниобофосфатных стеклах генерируются электроны проводимости, которые за счет концентрационного градиента движутся из центра фокального пятна на периферию, создавая градиент электрического потенциала. В условиях этого градиента ионы лития диффундируют вслед за электронами, создавая локальное изменение состава и структуры стекла.

Локальное изменение состава и структуры стекла под воздействием фемтосекундного лазерного излучения приводит к локальному изменению показателя преломления на величину до 10^{-2}. Такое локальное изменение показателя преломления востребовано с практической точки зрения в области создания высокоточных оптических элементов, в том числе волноводов, разветвителей, решеток, калибровочных элементов оптических томографов и т.д.

Взаимодействие систем с дискретным и зонным энергетическим спектром, возбужденных лазерным излучением, проходит либо через перенос энергии, либо через перенос электрона. Перенос энергии от редкоземельных ионов, лазерное возбуждение которых осуществляется через многофотонное поглощение, матрице приводит к увеличению проводимости материала. Передача энергии от матрицы к

ионам редкоземельных ионов наблюдается по излучательной релаксации возбужденных состояний. Перенос электронов от системы с дискретным энергетическим спектром к системе с зонным спектром исследован на примере взаимодействия фуллеренов с наночастицами золота: за счет переноса электрона происходит «тушение» лазерно-индуцированной люминесценции фуллеренов.

Заключение

Полученные в настоящей диссертационной работе экспериментальные результаты в значительной мере дополняют и расширяют знания о лазерно-индуцированных процессах, обусловленных возбуждением электронов и их миграцией системах с дискретным и зонным энергетическим спектром. В качестве исследуемых систем в работе выбраны относительно большие донорно-акцепторные (ковалентно связанные через молекулярный мостик порфирин-фуллереновые диады) и супрамолекулярные системы (биметаллические алкинил-фосфиновые металлоорганические комплексы), а так же системы с неупорядоченной полимерной матрицей (щелочные ниобофосфатные стекла). Особенностью такого выбора является то, что в подобных системах потенциально возможен лазерно-индуцированный перенос электрона на относительно большие расстояния и образуемое время жизни состояний с разделенными зарядами может достигать микросекундного диапазона. Используя выбранные группы систем, в работе проведены исследования процессов, обусловленных тремя способами лазерно-индуцированного переноса электронов: внутримолекулярный перенос связанных электронов через возбужденные электронные состояния; внутримолекулярный прямой процесс переноса связанных электронов при поглощении фотона; миграция свободных электронов в объеме неупорядоченной полимерной матрицы, обусловленная локальной фотоионизацией. Полученные результаты имеют важную научную и практическую значимость в лазерной физике, в частности, в моделировании механизмов лазерно-индуцированных внутримолекулярных и межмолекулярных процессов миграции электронов и процессов, обусловленных этой миграцией; при разработке донорно-акцепторных систем порфирин-фуллерен для элементов солнечной энергетики; при разработке супрамолекулярных систем с биметаллическим ядром с заданными параметрами фотостабильности в зависимости от необходимости использования этих систем в

качестве люминофоров или материалов для лазерно-индуцированного формирования гибридных наноструктур.

Некоторое количество актуальных нерешенных проблем в области исследований, которым посвящена диссертационная работа, уже отмечалось во Введении и следует из контекста диссертации. Следует отметить, что необходимо дальнейшее изучение лазерно-индуцированных процессов переноса электронов в донорно-акцепторных и супрамолекулярных системах с целью проверки справедливости полученных в работе закономерностей в отношении систем на основе других молекул и комплексов и обобщения данных. В частности, интересно было бы проверить тезис уменьшения фотостабильности супрамолекулярных систем (алкинил-фосфиновых биметаллических металлорганических комплексов) с увеличением времени жизни состояния с разделенными зарядами на других типах супрамолекулярных систем.

Необходимо продолжить изучение лазерно-индуцированной диффузии элементов в системах с зонным спектром, обращая особое внимание на направление диффузии элементов. Предложенный в настоящей диссертационной работе механизм лазерно-индуцированной диффузии лития и ниобия в ниобофосфатном стекле в условиях градиента электрического потенциала и градиента температуры основан на разнице в подвижности ионов лития и ниобия. При этом направление диффузии элементов в условиях градиента потенциала, обусловленного миграцией образовавшихся в результате фотоионизации электронов проводимости, противоположно направлению диффузии в условиях температурного градиента, обусловленного нагревом импульсным лазерным излучением локального объема матрицы. Изложенные в работе экспериментальные данные о временных диапазонах взаимодействия возбужденной электронной подсистемы с фононами в твердом теле, а так же данные о перераспределении элементов стекла и модификации структуры в результате воздействия фемтосекундными лазерными импульсами на локальный объем щелочного ниобофосфатного стекла, являются серьезными аргументами в пользу предложенной модели лазерно-индуцированной диффузии. С

практической точки зрения большой интерес представляет локальное изменение оптических свойств в объеме твердого тела, в частности, изменение показателя преломления. Согласно литературным данным, при модификации структуры показатель преломления может изменяться на величину до 10^{-3}. Как показано в настоящей работе, наряду с модификацией структуры, лазерно-индуцированное локальное изменение состава, обусловленное миграцией ионов, позволяет достигать градиента показателя преломления до 10^{-2}. Таким образом, продолжение работ, связанных с изучением лазерно-индуцированной диффузии электронов и ионов в стеклах, в перспективе, позволит получить еще больших значений контрастов показателя преломления, что востребовано для создания современных оптических элементов микрооптики.

Представленные в диссертации обобщения на основе экспериментальных данных лазерной спектроскопии с временным разрешением не противоречат современным представлениям о процессах релаксации состояния с разделенными зарядами в относительно небольших молекулах (единицы-десятки атомов), расширяют знания об этих процессах в молекулярных системах большего размера. Концепция состоит в том, что исследуется не сам элементарный акт переноса электрона, а изменение макроскопических свойств системы, обусловленное образованием состояния с разделенными зарядами. При этом возможно как обнаружение и идентификация самого состояния с разделенными зарядами, так и наблюдение за процессами, обусловленными лазерно-индуцированной миграцией электронов, как каналами релаксации состояния с разделенными зарядами, в том числе процессом лазерно-индуцированного разрушения систем. Данная концепция объединяет в единую научную проблему исследование влияния структуры исследуемых систем на возбужденные электронные состояния, в том числе состояния с разделенными зарядами, и время жизни этих состояний, а так же исследование механизмов релаксации возбужденных состояний. Исследование в этом случае является задачей с обратной связью, когда данные о кинетике процесса используются для

корректировки структуры системы с целью получения новых систем с требуемыми для практического применения свойствами.

Автор выражает глубокую благодарность научному консультанту проф. Тверьяновичу Ю.С. за многолетнюю поддержку, плодотворное обсуждение результатов и помощь в работе. Кроме того, благодарность за неоценимую помощь выражается коллегам Соколову И.А. за помощь в синтезе стекол и интерпретации экспериментальных результатов, Маньшиной А.А. за плодотворное обсуждение результатов по модификации стекол и разрушению супрамолекулярных комплексов, Курочкину А.В. за многолетнюю поддержку, Хлебникову А.Ф. и Коневу А.С. за предоставленные образцы порфирин-фуллереновых диад и обсуждение результатов по ним, Тунику С.П. и Грачевой Е.В. за предоставленные образцы супрамолекулярных комплексов и обсуждение результатов по ним, Мельникову А.В. за совместную работу по исследованию взаимодействия электронной подсистемы с фононами и магнонами при импульсной лазерной накачке.

Часть экспериментальных работ выполнена на оборудовании Ресурсных центров «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Нанотехнологии», «Рентген-дифракционных методов анализа» и «Методы анализа состава вещества» Научного парка СПбГУ.

Список сокращений и условных обозначений

ГВГ – генерация второй гармоники.

ИК – инфракрасный диапазон спектра.

КРС – комбинационное рассеяние света.

НПВО – нарушенное полное внутреннее отражение.

РЗИ – редкоземельные ионы.

УФ – ультрафиолетовый диапазон спектра.

ФЭУ – фотоэлектронный умножитель.

HOMO – высшая заполненная молекулярная орбиталь (англ. Highest Occupied Molecular Orbital).

LUMO – низшая незаполненная молекулярная орбиталь (англ. Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

MC – орбитали, локализованные на металлическом ядре (англ. metal centered)

Список литературы

1. Hizhyakov V., Tehver I. Theory of Resonant Secondary Radiation due to Impurity Centres in Crystals // Phys. status solidi. 1967. Т. 21. № 2. С. 755–768.

2. Бахшиев Н.Г. Универсальные межмолекулярные взаимодействия и их влияние на положение электронных спектров молекул в двухкомпонентных растворах. VII. Теория (общий случай изотропного раствора) // Оптика и спектроскопия. 1964. Т. 16. № 5. С. 821.

3. Бахшиев Н.Г., Мазуренко Ю.Т. Влияние ориентационной дипольной релаксации на спектральные, временные и поляризационные характеристики люминесценции растворов // Оптика и спектроскопия. 1970. Т. 28. № 5. С. 905–912.

4. Зусман Л.Д., Гельман А.Б. К динамике спектров сольватирующих систем // Оптика и спектроскопия. 1982. Т. 53. № 3. С. 421–428.

5. Bagchi B., Oxtoby D.W., Fleming G.R. Theory of the time development of the stokes shift in polar media // Chem. Phys. 1984. Т. 86. № 3. С. 257–267.

6. Zwan G. Van der, Hynes J.T. Time-dependent fluorescence solvent shifts, dielectric friction, and nonequilibrium solvation in polar solvents // J. Phys. Chem. 1985. Т. 89. № 20. С. 4181–4188.

7. Loring R.F., Yan Y.J., Mukamel S. Time-resolved fluorescence and hole-burning line shapes of solvated molecules: Longitudinal dielectric relaxation and vibrational dynamics // J. Chem. Phys. 1987. Т. 87. № 10. С. 5840–5857.

8. Еремин В.В., Кузьменко Н.Е., Уманский И.М. Интерференционные эффекты в динамике волнового пакета при импульсном оптическом возбуждении двухатомной молекулы // Хим. физика. 1996. Т. 15. С. 5.

9. Fedunov R.G. и др. Effect of the excitation pulse carrier frequency on the ultrafast charge recombination dynamics of donor-acceptor complexes: Stochastic simulations and experiments // J. Chem. Phys. 2004. Т. 121. № 8. С. 3643–3656.

10. Ivanov A.I. и др. The effect of excitation pulse carrier frequency on ultrafast charge

recombination dynamics of excited donor–acceptor complexes // Chem. Phys. Lett. 2003. Т. 372. № 1–2. С. 73–81.

11. Coalson R.D., Evans D.G., Nitzan A. A nonequilibrium golden rule formula for electronic state populations in nonadiabatically coupled systems // J. Chem. Phys. 1994. Т. 101. № 1. С. 436–448.

12. Dorfman R.C., Fayer M.D. The influence of diffusion on photoinduced electron transfer and geminate recombination // J. Chem. Phys. 1992. Т. 96. № 10. С. 7410–7422.

13. Cho M., Silbey R.J. Nonequilibrium photoinduced electron transfer // J. Chem. Phys. 1995. Т. 103. № 2. С. 595–606.

14. Mikhailova V.A., Ivanov A.I., Vauthey E. Nonequilibrium charge recombination from the excited adiabatic state of donor-acceptor complexes // J. Chem. Phys. 2004. Т. 121. № 13. С. 6463–6469.

15. Domcke W., Stock G. Theory of Ultrafast Nonadiabatic Excited-State Processes and their Spectroscopic Detection in Real Time // Adv. Chem. Phys. , 1997. С. 1–169.

16. Jean J.M. Excitation Effects on the Quantum Dynamics of Two-Dimensional Photoinduced Nonadiabatic Processes // J. Phys. Chem. A. 1998. Т. 102. № 39. С. 7549–7557.

17. Yoshihara K., Tominaga K., Nagasawa Y. Effects of the Solvent Dynamics and Vibrational Motions in Electron Transfer // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1995. Т. 68. № 3. С. 696–712.

18. Barbara P.F., Meyer T.J., Ratner M.A. Contemporary Issues in Electron Transfer Research // J. Phys. Chem. 1996. Т. 100. № 31. С. 13148–13168.

19. Cao J. Effects of bath relaxation on dissipative two-state dynamics // J. Chem. Phys. 2000. Т. 112. № 15. С. 6719–6724.

20. Rubtsov I. V., Shirota H., Yoshihara K. Ultrafast Photoinduced Solute−Solvent Electron Transfer: Configuration Dependence // J. Phys. Chem. A. 1999. Т. 103. № 12. С. 1801–1808.

21. Hubig S.M., Bockman T.M., Kochi J.K. Optimized Electron Transfer in Charge-Transfer Ion Pairs. Pronounced Inner-Sphere Behavior of Olefin Donors // J. Am.

Chem. Soc. 1996. Т. 118. № 16. С. 3842–3851.

22. Koch A.J., Meinhardt H. Biological pattern formation: from basic mechanisms to complex structures // Rev. Mod. Phys. 1994. Т. 66. № 4. С. 1481–1507.

23. Tominaga K. и др. Femtosecond experiments and absolute rate calculations on intervalence electron transfer of mixed-valence compounds // J. Chem. Phys. 1993. Т. 98. № 2. С. 1228–1243.

24. Seel M., Engleitner S., Zinth W. Wavepacket motion and ultrafast electron transfer in the system oxazine 1 in N,N-dimethylaniline // Chem. Phys. Lett. 1997. Т. 275. № 3–4. С. 363–369.

25. Shuvalov V.A., Yakovlev A.G. Coupling of nuclear wavepacket motion and charge separation in bacterial reaction centers // FEBS Lett. 2003. Т. 540. № 1–3. С. 26–34.

26. Yakovlev A.G., Shkuropatov A.Y., Shuvalov V.A. Nuclear wavepacket motion producing a reversible charge separation in bacterial reaction centers // FEBS Lett. 2000. Т. 466. № 2–3. С. 209–212.

27. Jarzęba W., Pommeret S., Mialocq J.-C. Ultrafast dynamics of the excited methylviologen–iodide charge transfer complexes // Chem. Phys. Lett. 2001. Т. 333. № 6. С. 419–426.

28. Najbar J., Dorfman R.C., Fayer M.D. Solvent relaxation effects on the kinetics of photoinduced electron transfer reactions // J. Chem. Phys. 1991. Т. 94. № 2. С. 1081–1092.

29. Tachiya M., Murata S. Non-Marcus Energy Gap Dependence of Back Electron Transfer in Contact Ion Pairs // J. Am. Chem. Soc. 1994. Т. 116. № 6. С. 2434–2436.

30. Walker G.C. и др. Interplay of solvent motion and vibrational excitation in electron-transfer kinetics: experiment and theory // J. Phys. Chem. 1992. Т. 96. № 9. С. 3728–3736.

31. Nicolet O., Vauthey E. Ultrafast Nonequilibrium Charge Recombination Dynamics of Excited Donor−Acceptor Complexes // J. Phys. Chem. A. 2002. Т. 106. № 23. С. 5553–5562.

32. Еремин В.В. No Title // Природа. 2006. Т. 5. С. 15–22.

33. Bixon M., Jortner J. Electron Transfer—from Isolated Molecules to Biomolecules //

Adv. Chem. Phys. , 1999. C. 35–202.

34. Marcus R.A. On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I // J. Chem. Phys. 1956. Т. 24. № 5. С. 966–978.

35. Трошин П.., Любовская Р.Н., Разумов В.Ф. Органические солнечные батареи: структура, материалы, критические параметры и перспективы развития // Рос. нанотехнол. 2008. Т. 3. С. 56.

36. Liddlell P. и др. Preparation and photophysical study of porphyrin-C60 dyad // Photochem. Photobiol. 1994. Т. 60. С. 537–541.

37. Li J., Takahashi E., Gunner M.R. − and pH Dependence of the Electron Transfer from P + Q A - Q B to P + Q A Q B - in Rhodobacter sphaeroides Reaction Centers † // Biochemistry. 2000. Т. 39. № 25. С. 7445–7454.

38. Morandeira A., Engeli L., Vauthey E. Ultrafast Charge Recombination of Photogenerated Ion Pairs to an Electronic Excited State // J. Phys. Chem. A. 2002. Т. 106. № 19. С. 4833–4837.

39. Mataga N. и др. Ultrafast Charge Separation from the S 2 Excited State of Directly Linked Porphyrin−Imide Dyads: First Unequivocal Observation of the Whole Bell-Shaped Energy-Gap Law and Its Solvent Dependencies // J. Phys. Chem. A. 2002. Т. 106. № 51. С. 12191–12201.

40. Mataga N. и др. First Unequivocal Observation of the Whole Bell-Shaped Energy Gap Law in Intramolecular Charge Separation from S 2 Excited State of Directly Linked Porphyrin−Imide Dyads and Its Solvent-Polarity Dependencies // J. Am. Chem. Soc. 2001. Т. 123. № 49. С. 12422–12423.

41. Mataga N. и др. Internal Conversion and Vibronic Relaxation from Higher Excited Electronic State of Porphyrins: Femtosecond Fluorescence Dynamics Studies // J. Phys. Chem. B. 2000. Т. 104. № 17. С. 4001–4004.

42. Chosrowjan H. и др. Electron transfer quenching of S2 state fluorescence of Zn-tetraphenylporphyrin // Chem. Phys. Lett. 1995. Т. 242. № 6. С. 644–649.

43. Wallin S. и др. State-Selective Electron Transfer in an Unsymmetric Acceptor−Zn(II)porphyrin−Acceptor Triad: Toward a Controlled Directionality of Electron Transfer from the Porphyrin S 2 and S 1 States as a Basis for a Molecular

Switch // J. Phys. Chem. A. 2010. Т. 114. № 4. С. 1709–1721.

44. Mataga N. и др. Ultrafast charge transfer and radiationless relaxations from higher excited state (S2) of directly linked Zn-porphyrin (ZP)-acceptor dyads: investigations into fundamental problems of exciplex chemistry // Chem. Phys. 2003. Т. 295. № 3. С. 215–228.

45. Бахшиев Н.Г. No Title // Оптика и спектроскопия. 1964. Т. 16. С. 821.

46. MATAGA N., CHOSROWJAN H., TANIGUCHI S. Ultrafast charge transfer in excited electronic states and investigations into fundamental problems of exciplex chemistry: Our early studies and recent developments // J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. 2005. Т. 6. № 1. С. 37–79.

47. Ionkin V.N., Ivanov A.I. Numerical Simulations of Ultrafast Charge Separation Dynamics from Second Excited State of Directly Linked Zinc−Porphyrin−Imide Dyads and Ensuing Hot Charge Recombination into the First Excited State // J. Phys. Chem. A. 2009. Т. 113. № 1. С. 103–107.

48. Иванов А.И., МихайловаВ.А. Кинетика быстрых фотохимических реакций разделения и рекомбинации заряда // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 12. С. 1139–1163.

49. Саркисов О.М., Уманский С.Я. Фемтохимия // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 6. С. 515–538.

50. Nadtochenko V.A. и др. No Title // Abstracts of 18th Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society. Motreuaux, Switzerland: , 2000. С. 317.

51. Guldi D.M. и др. Nanotubes, Multifunctional carbon materials – from fullerenes to carbon // Chem. Soc. Rev. 2006. Т. 35. С. 471–487.

52. Jiwan J.L.H., Soumillion J.P. Photoinduced charge separation in rigid bichromophoric compounds and charge transfer state electron transfer reactivity // J. Phys. Chem. 1995. Т. 99. С. 14233–14230.

53. Martín N. и др. C 60 -Based Electroactive Organofullerenes // Chem. Rev. 1998. Т. 98. № 7. С. 2527–2548.

54. Imahori H., Umeyama T., Ito S. Large π-aromatic molecules as potential sensitizers

for highly efficient dye-sensitized solar cell // Acc. Chem. Res. 2009. Т. 42. № 11. С. 1809–1818.

55. Segura J.L., Martin N., Guldi D.M. Materials for organic solar cells: C60/π-conjugated oligomer approach // Chem. Soc. Rev. 2005. Т. 34. С. 31–47.

56. Martin N. и др. Electronic communication in tetrathiafulvalene (TTF)/C60 systems : Toward molecular solar energy conversion materials? // Acc. Chem. Res. 2007. Т. 40. С. 1015–1024.

57. Sessler J.L. и др. Synthesis and photophysiscs of a porphyrin-fullerene dyad assembled trough Watson-Crick hydrogen bonding // Chemm. Commun. 2005. Т. 14. С. 1892–1894.

58. Ito O., D'Souza F. Photoinduced electron transfer in supramolecular systemz of fullerenes functionalized with ligands capable of binding to zinc porphyrins and zinc phtalocyanines // Coord. Chem. Rev. 2005. Т. 249. С. 1410–1422.

59. Balbinot D. и др. Electrostatic assembles of fullerene-porphyrin hybrids: toward long-lived charge separation // J. Phys. Chem. B. 2003. Т. 107. С. 13273–13279.

60. Guldi D.M. и др. Nanoscale organization of phatalocyanine-fullerene system: Remarkable stabilization of charges in photoactive 1-D nanotubules // J. Am. Chem. Soc. 2005. Т. 127. С. 5811–5813.

61. Prato M., Maggini M. Fulleropyrrolidenes: A family of full-fledged fullerene derivatives // Acc. Chem. Res. 1998. Т. 31. С. 519–526.

62. Imahori H. Porphyrin-fullerene linked systems as artificial photosynthetic mimics // Org. Biomol. Chem. 2004. Т. 2. № 10. С. 1425–1433.

63. Imahori H. и др. Modulating Charge Separation and Charge Recombination Dynamics in Porphyrin−Fullerene Linked Dyads and Triads: Marcus-Normal versus Inverted Region // J. Am. Chem. Soc. 2001. Т. 123. № 11. С. 2607–2617.

64. Huang L. и др. Energy-funneling-based broadband visible-light-absorbing bodipy-C60 triads and tetrads as dual functional heavy-atom-free organic triplet photosensitizers for photocatalytic organic reactions // Chemistry (Easton). 2013. Т. 19. № 51. С. 17472–17482.

65. Nyman E.S., Hynninen P.H. Research advances in the use of tetrapyrrolic

photosensitizers for photodynamic therapy // J. Photochem. Photobiol. B Biol. 2004. Т. 73. № 1–2. С. 1–28.

66. Maligaspe E. и др. Photosynthetic antenna-reaction center mimicry: sequential energy- and electron transfer in a self-assembled supramolecular triad composed of boron dipyrrin, zinc porphyrin and fullerene // J. Phys. Chem. A. 2009. Т. 113. № 30. С. 8478–8489.

67. Guldi D.M. Fullerene–porphyrin architectures; photosynthetic antenna and reaction center models // Chem. Soc. Rev. 2002. Т. 31. № 1. С. 22–36.

68. Berera R. и др. A simple artificial lightharvesting dyad as a model for excess energy dissipation in oxygenic photosynthesis // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2006. Т. 103. № 14. С. 5343–5348.

69. D'Souza F. и др. Energy transfer followed by electron transfer in a supramolecular triad composed of boron dipyrrin, zinc porphyrin, and fullerene: a model for the photosynthetic antenna-reaction center complex // J. Am. Chem. Soc. 2004. Т. 126. № 25. С. 7898–7907.

70. Berera R. и др. Charge separation and energy transfer in a caroteno-C60 dyad: photoinduced electron transfer from the carotenoid excited states // Photochem. Photobiol. Sci. 2006. Т. 5. № 12. С. 1142–1149.

71. Garg V. и др. Conformationally constrained macrocyclic diporphyrin-fullerene artificial photosynthetic reaction center // J. Am. Chem. Soc. 2011. Т. 133. № 9. С. 2944–2954.

72. Balzani V. и др. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Overview and General Concepts // Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. С. 1–36.

73. Royon A. и др. No Title // Opt. Mater. Express. 2011. Т. 5. С. 866–882.

74. Keldysh L.V. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave // Sov. Phys. JETP. 1965. Т. 20. С. 1307–1314.

75. Gattass R., Cerami L., Mazur E. Micromachining of bulk glass with bursts of femtosecond laser pulses at variable repetition rates // Opt. Express. 2006. Т. 14. С. 5279–5284.

76. Eaton S. и др. Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate // Opt. Express. 2005. Т. 13. С. 4708–4716.

77. Schaffer C.B., García J.F., Mazur E. Bulk heating of transparent materials using a high-repetition-rate femtosecond laser // Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 2003. Т. 76. № 3. С. 351–354.

78. Taylor R., Hnatovsky C.E., Simova E. Applications of femtosecond laser induced self-organized planar nanocracks inside fused silica glass // Laser Photonics Rev. 2008. Т. 2. № 1–2. С. 26–46.

79. Bellec M. и др. Beat the diffraction limit in 3D direct laser writing in photosensitive glass // Opt. Express. 2009. Т. 17. С. 10304–10318.

80. Ashcom J. и др. Numerical aperture dependence of damage and supercontinuum generation from femtosecond laser pulses in bulk fused silica // J. Opt. Soc. Am. B. 2006. Т. 23. С. 2317–2322.

81. Temnov V. и др. Multiphoton ionization in dielectrics: comparison of circular and linear polarization // Phys. Rev. Lett. 2006. Т. 97. С. 237403.

82. Coffa S. и др. Determination of diffusion mechanisms in amorphous silicon // Phys. Rev. B Condens. Matter. 1992. Т. 45. С. 8355–8358.

83. Stookey S.D. Photosensitive glass // Ind. Eng. Chem. 1949. Т. 41. С. 856–861.

84. Qiu J. и др. Optical properties of structurally modified glasses doped with gold ions // Opt. Lett. 2004. Т. 29. С. 370–372.

85. Díez I., Ras A. Fluorescent silver nanoclusters // Nanoscale. 2011. Т. 3. С. 1963–1970.

86. Watanabe Y. и др. Photosensitivity in phosphate glass doped with Ag + upon exposure to near-ultraviolet femtosecond laser pulses // Appl. Phys. Lett. 2001. Т. 78. С. 2125–2127.

87. Canioni L. и др. Cardinal T. Three-dimensional optical data storage using third-harmonic generation in silver zinc phosphate glass // Opt. Lett. 2008. Т. 33. С. 360–362.

88. Dai Y. и др. Fluorescent Ag nanoclusters in glass induced by an infrared femtosecond laser // Chem. Phys. Lett. 2007. Т. 439. С. 81–84.

89. Qiu J. и др. Manipulation of gold nanoparticles inside transparent materials //

Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2004. Т. 43. С. 2230–2234.

90. Dai Y. и др. Effect of cerium oxide on the precipitation of silver nanoparticles in femtosecond laser irradiated silicate glass // Appl. Phys. B. 2006. Т. 84. С. 501–505.

91. Hua B. и др. Micro-modification of metal-doped glasses by a femtosecond laser // J. Laser Micro/Nanoengineering. 2007. Т. 2. С. 36–39.

92. Teng Y. и др. Controllable space selective precipitation of copper nanoparticles in borosilicate glasses using ultrafast laser irradiation // J. Non-Cryst. Solids. 2011. Т. 357. С. 2380–2383.

93. Almeida J. и др. Metallic nanoparticles grown in the core of femtosecond laser micromachined waveguides // J. Appl. Phys. 2014. Т. 115. С. 193507.

94. Романова Е.А., Конюхов А.И. Локальный нагрев стекла остосфокуссированными фемтосекундными импульсами // Теоретическая физика. 2007. Т. 8. С. 201–206.

95. Кононенко В.В. и др. Модификация кварцевого стекла лазерными импульсами фемтосекундной длительности // Компьютерная оптика. 2009. Т. 3. № 33. С. 254–260.

96. Glezer E.N. и др. Three-dimensional optical storage inside transparent materials // Opt. Lett. 1996. Т. 21. № 24. С. 2023.

97. Davis K.M. и др. Writing waveguides in glass with a femtosecond laser // Opt. Lett. 1996. Т. 21. № 21. С. 1729.

98. Primak W., Kampwirth R. The Radiation Compaction of Vitreous Silica // J. Appl. Phys. 1968. Т. 39. № 12. С. 5651–5658.

99. Fisher A.J., Hayes W., Stoneham A.M. Structure of the self-trapped exciton in quartz // Phys. Rev. Lett. 1990. Т. 64. № 22. С. 2667–2670.

100. Lushchik C.B., Vitol I.K., Élango M.A. Decay of electronic excitations into radiation defects in ionic crystals // Uspekhi Fiz. Nauk. 1977. Т. 122. № 6. С. 223.

101. Streltsov A.M., Borrelli N.F. Study of femtosecond-laser-written waveguides in glasses // J. Opt. Soc. Am. B. 2002. Т. 19. № 10. С. 2496.

102. Guo H. и др. The pulse duration dependence of femtosecond laser induced refractive index modulation in fused silica // J. Opt. A Pure Appl. Opt. 2004. Т. 6. № 8.

C. 787–790.

103. Zhang J. и др. 157-nm laser-induced modification of fused-silica glasses // Proc. SPIE. 2001. Т. 4274. С. 125–132.

104. Golant K.M., Tugushev V. V. A mechanism for photoinduced electronic reconstruction of the oxygen vacancy in doped quartz glass and its characteristics // Phys. Solid State. 1999. Т. 41. № 6. С. 928–933.

105. Ponader C.W., Schroeder J.F., Streltsov A.M. Origin of the refractive-index increase in laser-written waveguides in glasses // J. Appl. Phys. 2008. Т. 103. № 6. С. 63516.

106. Reichman W.J. и др. A spectroscopic comparison of femtosecond-laser-modified fused silica using kilohertz and megahertz laser systems // J. Appl. Phys. 2006. Т. 99. № 12. С. 123112.

107. Reichman W.J. и др. Spectroscopic characterization of different femtosecond laser modification regimes in fused silica // J. Opt. Soc. Am. B. 2007. Т. 24. № 7. С. 1627.

108. Chan J.W. и др. Modification of the fused silica glass network associated with waveguide fabrication using femtosecond laser pulses // Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 2003. Т. 76. № 3. С. 367–372.

109. Bhardwaj V.R. и др. Optically Produced Arrays of Planar Nanostructures inside Fused Silica // Phys. Rev. Lett. 2006. Т. 96. № 5. С. 57404.

110. Shimotsuma Y. и др. Self-Organized Nanogratings in Glass Irradiated by Ultrashort Light Pulses // Phys. Rev. Lett. 2003. Т. 91. № 24. С. 247405.

111. Guizard S. и др. Time-resolved studies of carriers dynamics in wide band gap materials // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 1996. Т. 116. № 1–4. С. 43–48.

112. Saeta P.N., Greene B.I. Primary relaxation processes at the band edge of <math display=“inline”> <mrow> <msub> <mrow> <mi mathvariant=“normal”>SiO</mi> </mrow> <mrow> <mn>2</mn> </mrow> </msub> </mrow> </math> // Phys. Rev. Lett. 1993. Т. 70. № 23. С. 3588–3591.

113. Tien A.-C. и др. Short-Pulse Laser Damage in Transparent Materials as a Function of Pulse Duration // Phys. Rev. Lett. 1999. Т. 82. № 19. С. 3883–3886.

114. Lenzner M. и др. Femtosecond Optical Breakdown in Dielectrics // Phys. Rev. Lett. 1998. Т. 80. № 18. С. 4076–4079.

115. Stuart B.C. и др. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics // Phys. Rev. B. 1996. Т. 53. № 4. С. 1749–1761.

116. Stathis J.H., Kastner M.A. Photoinduced paramagnetic defects in amorphous silicon dioxide // Phys. Rev. B. 1984. Т. 29. № 12. С. 7079–7081.

117. Hirao K., Miura K. Writing waveguides and gratings in silica and related materials by a femtosecond laser // J. Non. Cryst. Solids. 1998. Т. 239. № 1–3. С. 91–95.

118. Ashcroft V.N.W., Mermin N.D. Solid State Physics // Phys. unserer Zeit. 1978. Т. 9. № 1. С. 33.

119. Kreibig U., Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1995.

120. Schaaff T.G. и др. Isolation and Selected Properties of a 10.4 kDa Gold:Glutathione Cluster Compound // J. Phys. Chem. B. 1998. Т. 102. № 52. С. 10643–10646.

121. Kubo R. Electronic Properties of Metallic Fine Particles. I. // J. Phys. Soc. Japan. 1962. Т. 17. № 6. С. 975–986.

122. Campbell C.T. The Effect of Size-Dependent Nanoparticle Energetics on Catalyst Sintering // Science (80-.). 2002. Т. 298. № 5594. С. 811–814.

123. Wallace W.T., Whetten R.L. Coadsorption of CO and O 2 on Selected Gold Clusters: Evidence for Efficient Room-Temperature CO 2 Generation // J. Am. Chem. Soc. 2002. Т. 124. № 25. С. 7499–7505.

124. Sanchez A. и др. When Gold Is Not Noble: Nanoscale Gold Catalysts // J. Phys. Chem. A. 1999. Т. 103. № 48. С. 9573–9578.

125. Zheng J. и др. Different sized luminescent gold nanoparticles // Nanoscale. 2012. Т. 4. № 14. С. 4073.

126. Zheng J., Zhang C., Dickson R.M. Highly Fluorescent, Water-Soluble, Size-Tunable Gold Quantum Dots // Phys. Rev. Lett. 2004. Т. 93. № 7. С. 77402.

127. Lindstrom C.D., Zhu X.-Y. Photoinduced Electron Transfer at Molecule−Metal Interfaces // Chem. Rev. 2006. Т. 106. № 10. С. 4281–4300.

128. Zhu X.-Y. Charge Transport at Metal−Molecule Interfaces: A Spectroscopic View // J. Phys. Chem. B. 2004. Т. 108. № 26. С. 8778–8793.

129. Nitzan A. Electron Transport in Molecular Wire Junctions // Science (80-.). 2003. Т. 300. № 5624. С. 1384–1389.

130. Nitzan A. Electron transmission through molecules and molecular interfaces // Annu. Rev. Phys. Chem. 2001. Т. 52. № 1. С. 681–750.

131. Zhao W. и др. Efficient Degradation of Toxic Organic Pollutants with Ni 2 O 3 /TiO 2 - x B x under Visible Irradiation // J. Am. Chem. Soc. 2004. Т. 126. № 15. С. 4782–4783.

132. Hirakawa T., Whitesell J.K., Fox M.A. Effect of Temperature and Pressure in the Photocatalytic Oxidation of n -Octanol on Partially Desilanized Hydrophobic TiO 2 Suspended in Aerated Supercritical CO 2 † // J. Phys. Chem. B. 2004. Т. 108. № 29. С. 10213–10218.

133. Lewis N.S. Frontiers of research in photoelectrochemical solar energy conversion // J. Electroanal. Chem. 2001. Т. 508. № 1–2. С. 1–10.

134. Gould I.R. и др. Two-Electron Sensitization: A New Concept for Silver Halide Photography // J. Am. Chem. Soc. 2000. Т. 122. № 48. С. 11934–11943.

135. Liu D., Hug G.L., Kamat P. V. Photochemistry on Surfaces. Intermolecular Energy and Electron Transfer Processes between Excited Ru(bpy)32+ and H-Aggregates of Cresyl Violet on SiO2 and SnO2 Colloids // J. Phys. Chem. 1995. Т. 99. № 45. С. 16768–16775.

136. Katano S. и др. Reversible Control of Hydrogenation of a Single Molecule // Science (80-.). 2007. Т. 316. № 5833. С. 1883–1886.

137. Hess W.P. и др. Laser Control of Desorption through Selective Surface Excitation // J. Phys. Chem. B. 2005. Т. 109. № 42. С. 19563–19578.

138. Wang J. Real-Time Electrochemical Monitoring: Toward Green Analytical Chemistry // Acc. Chem. Res. 2002. Т. 35. № 9. С. 811–816.

139. Pereverzev Y. V. и др. The Two-Pathway Model for the Catch-Slip Transition in Biological Adhesion // Biophys. J. 2005. Т. 89. № 3. С. 1446–1454.

140. Kilin D.S. и др. Ab initio study of exciton transfer dynamics from a core–shell

semiconductor quantum dot to a porphyrin-sensitizer // J. Photochem. Photobiol. A Chem. 2007. Т. 190. № 2–3. С. 342–351.

141. Prezhdo O. V., Duncan W.R., Prezhdo V. V. Photoinduced electron dynamics at the chromophore–semiconductor interface: A time-domain ab initio perspective // Prog. Surf. Sci. 2009. Т. 84. № 1–2. С. 30–68.

142. Grätzel M. Dye-sensitized solar cells // J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. 2003. Т. 4. № 2. С. 145–153.

143. Memming R. Electrochemical Systems // Semiconductor Electrochemistry. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007. С. 46–60.

144. Anderson N.A., Lian T. Ultrafast electron transfer at the molecule-semiconductor nanoparticle interface // Annu. Rev. Phys. Chem. 2005. Т. 56. № 1. С. 491–519.

145. Duncan W.R., Prezhdo O. V. Temperature Independence of the Photoinduced Electron Injection in Dye-Sensitized TiO 2 Rationalized by Ab Initio Time-Domain Density Functional Theory // J. Am. Chem. Soc. 2008. Т. 130. № 30. С. 9756–9762.

146. Kondov I., Wang H., Thoss M. Computational study of titanium (IV) complexes with organic chromophores // Int. J. Quantum Chem. 2006. Т. 106. № 6. С. 1291–1303.

147. Duncan W.R., Prezhdo O. V. Electronic Structure and Spectra of Catechol and Alizarin in the Gas Phase and Attached to Titanium // J. Phys. Chem. B. 2005. Т. 109. № 1. С. 365–373.

148. Henry W. и др. The Early Picosecond Photophysics of Ru(II) Polypyridyl Complexes: A Tale of Two Timescales // J. Phys. Chem. A. 2008. Т. 112. № 20. С. 4537–4544.

149. Asbury J.B. и др. Parameters Affecting Electron Injection Dynamics from Ruthenium Dyes to Titanium Dioxide Nanocrystalline Thin Film † // J. Phys. Chem. B. 2003. Т. 107. № 30. С. 7376–7386.

150. McCusker J.K. Femtosecond Absorption Spectroscopy of Transition Metal Charge-Transfer Complexes // Acc. Chem. Res. 2003. Т. 36. № 12. С. 876–887.

151. Duncan W.R., Craig C.F., Prezhdo O. V. Time-Domain ab Initio Study of Charge Relaxation and Recombination in Dye-Sensitized TiO 2 // J. Am. Chem. Soc. 2007. Т. 129. № 27. С. 8528–8543.

152. Parandekar P. V., Tully J.C. Mixed quantum-classical equilibrium // J. Chem. Phys. 2005. Т. 122. № 9. С. 94102.

153. Duncan W.R., Stier W.M., Prezhdo O. V. Ab Initio Nonadiabatic Molecular Dynamics of the Ultrafast Electron Injection across the Alizarin−TiO 2 Interface // J. Am. Chem. Soc. 2005. Т. 127. № 21. С. 7941–7951.

154. Stier W., Duncan W.R., Prezhdo O. V. Thermally Assisted Sub-10 fs Electron Transfer in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO2 Solar Cells // Adv. Mater. 2004. Т. 16. № 3. С. 240–244.

155. Stier W., Prezhdo O. V. Thermal effects in the ultrafast photoinduced electron transfer from a molecular donor anchored to a semiconductor acceptor // Isr. J. Chem. 2002. Т. 42. № 2–3. С. 213–224.

156. Stier W., Prezhdo O. V. Nonadiabatic Molecular Dynamics Simulation of Light-Induced Electron Transfer from an Anchored Molecular Electron Donor to a Semiconductor Acceptor † // J. Phys. Chem. B. 2002. Т. 106. № 33. С. 8047–8054.

157. Panayotov D.A., Yates J.T. n-Type doping of TiO2 with atomic hydrogen-observation of the production of conduction band electrons by infrared spectroscopy // Chem. Phys. Lett. 2007. Т. 436. № 1–3. С. 204–208.

158. Warren D.S., McQuillan A.J. Influence of Adsorbed Water on Phonon and UV-Induced IR Absorptions of TiO 2 Photocatalytic Particle Films // J. Phys. Chem. B. 2004. Т. 108. № 50. С. 19373–19379.

159. Ramakrishna S., Willig F., Knorr A. Photoinduced bulk-surface dynamics: time resolved two photon photoemission signals at semiconductor surfaces // Surf. Sci. 2004. Т. 558. № 1–3. С. 159–173.

160. Rego L.G.C., Batista V.S. Quantum Dynamics Simulations of Interfacial Electron Transfer in Sensitized TiO 2 Semiconductors // J. Am. Chem. Soc. 2003. Т. 125. № 26. С. 7989–7997.

161. Kühne T., Vöhringer P. Vibrational relaxation and geminate recombination in the femtosecond-photodissociation of triiodide in solution // J. Chem. Phys. 1996. Т. 105. № 24. С. 10788–10802.

162. Laermer F., Elsaesser T., Kaiser W. Ultrashort vibronic and thermal relaxation of

dye molecules after femtosecond ultraviolet excitation // Chem. Phys. Lett. 1989. T. 156. № 4. C. 381–386.

163. Berg L.E., Beutter M., Hansson T. Femtosecond laser spectroscopy on the vibrational wave packet dynamics of the A1Σ+ state of NaK // Chem. Phys. Lett. 1996. T. 253. № 3–4. C. 327–332.

164. Rosker M.J., Dantus M., Zewail A.H. Femtosecond real-time probing of reactions. I. The technique // J. Chem. Phys. 1988. T. 89. № 10. C. 6113–6127.

165. Chen Y. и др. Femtosecond transient stimulated emission pumping studies of ozone visible photodissociation // J. Chem. Phys. 1992. T. 97. № 3. C. 2149–2152.

166. Rutz S. и др. Time-resolved TPI spectroscopy of Na3-clusters // Zeitschrift fur Phys. D Atoms, Mol. Clust. 1993. T. 26. № 1–4. C. 276–280.

167. Wang L., Kohguchi H., Suzuki T. Femtosecond time-resolved photoelectron imaging // Faraday Discuss. 1999. T. 113. C. 37–46.

168. Zhong D., Zewail A.H. No Title // J. Phys. Chem. A. 1998. T. 102. C. 4031.

169. Sarkisov O.M. и др. Femtosecond Raman-induced polarisation spectroscopy of coherent rotational wave packets: D2, N2 and NO2 // Chem. Phys. Lett. 1999. T. 303. № 5–6. C. 458–466.

170. Schmitt M. и др. Femtosecond time-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering for the simultaneous study of ultrafast ground and excited state dynamics: iodine vapour // Chem. Phys. Lett. 1997. T. 270. № 1–2. C. 9–15.

171. Brabec T., Krausz F. Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics // Rev. Mod. Phys. 2000. T. 72. № 2. C. 545–591.

172. Петрухин А.Н. и др. Методика регистрации спектров фотоиндуцированного поглощения в фемтосекундном масштабе времени. Фотоизомеризация спиронафтооксазина. // Хим. физика. 2000. Т. 19. № 2. С. 90–97.

173. Kovalenko S.A., Ernsting N.P., Ruthmann J. Femtosecond hole-burning spectroscopy of the dye DCM in solution: the transition from the locally excited to a charge-transfer state // Chem. Phys. Lett. 1996. T. 258. № 3–4. C. 445–454.

174. Ihee H., Cao J., Zewail A.. Ultrafast electron diffraction: structures in dissociation dynamics of Fe(CO)5 // Chem. Phys. Lett. 1997. T. 281. № 1–3. C. 10–19.

175. Cao J., Ihee H., Zewail A.H. Ultrafast electron diffraction: determination of radical structure with picosecond time resolution // Chem. Phys. Lett. 1998. Т. 290. № 1–3. С. 1–8.

176. Ráksi F. и др. Ultrafast x-ray absorption probing of a chemical reaction // J. Chem. Phys. 1996. Т. 104. № 15. С. 6066–6069.

177. Rousse A. и др. No Title // Nature. 1997. Т. 390. № 6659. С. 490–492.

178. Bokov N.A. Thermal Diffusion in a Lithium Borate Melt from Data on Light Scattering // 2011. Т. 37. № 2. С. 120–125.

179. Bokov N.A. Temperature Dependence of Thermal Diffusion in Lithium Borate Melts from Light Scattering Data // 2012. Т. 38. № 4. С. 361–365.

180. Bokov N.A. Experimental Investigation of the Influence of a Temperature Gradient on the Intensity of Light Scattering in Borate Melts // 2010. Т. 36. № 2. С. 158–165.

181. Shimizu M. и др. Mechanism of heat-modification inside a glass after irradiation with high-repetition rate femtosecond laser pulses // J. Appl. Phys. 2010. Т. 108. С. 73533.

182. Power J.F. Pulsed mode thermal lens effect detection in the near field via thermally induced probe beam spatial phase modulation: a theory // Appl. Opt. 1990. Т. 29. № 1. С. 52.

183. Martin P. и др. Subpicosecond study of carrier trapping dynamics in wide-band-gap crystals // Phys. Rev. B. 1997. Т. 55. № 9. С. 5799–5810.

184. OISHI Y., NANBA M., PASK J.A. Analysis of Liquid-State Interdiffusion in the System CaO-Al2O3-SiO2 Using Multiatomic Ion Models // J. Am. Ceram. Soc. 1982. Т. 65. № 5. С. 247–253.

185. Prager S., Eyring H. Thermal diffusion in binary systems // J. Chem. Phys. 1953. Т. 21. С. 1347–1350.

186. Shimizu M. и др. Control of element distribution in glass with femtosecond laser // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering / под ред. F.G. Bachmann и др. , 2012. С. 82440O.

187. Pan R.-P., Wei H.D., Shen Y.R. Optical second-harmonic generation from

magnetized surfaces // Phys. Rev. B. 1989. Т. 39. № 2. С. 1229–1234.

188. Dubov M. и др. Waveguide fabrication in lithium-niobo-phosphate glasses by high repetition rate femtosecond laser: route to non-equilibrium material’s states // Opt. Mater. Express. 2014. Т. 4. № 6. С. 1197.

189. Lembo A. и др. Porphyrin−β-Oligo-Ethynylenephenylene−[60]Fullerene Triads: Synthesis and Electrochemical and Photophysical Characterization of the New Porphyrin−Oligo-PPE−[60]Fullerene Systems // J. Phys. Chem. A. 2009. Т. 113. № 9. С. 1779–1793.

190. Tkachenko N. V. и др. Ultrafast Photodynamics of Exciplex Formation and Photoinduced Electron Transfer in Porphyrin−Fullerene Dyads Linked at Close Proximity // J. Phys. Chem. A. 2003. Т. 107. № 42. С. 8834–8844.

191. Guldi D.M. и др. Parallel (Face-to-Face) Versus Perpendicular (Edge-to-Face) Alignment of Electron Donors and Acceptors in Fullerene Porphyrin Dyads: The Importance of Orientation in Electron Transfer // J. Am. Chem. Soc. 2001. Т. 123. № 37. С. 9166–9167.

192. Sasaki M. и др. Oligosilane Chain-Length Dependence of Electron Transfer of Zinc Porphyrin−Oligosilane−Fullerene Molecules // J. Phys. Chem. A. 2007. Т. 111. № 16. С. 2973–2979.

193. Vail S.A. и др. Energy and Electron Transfer in β-Alkynyl-Linked Porphyrin−[60]Fullerene Dyads // J. Phys. Chem. B. 2006. Т. 110. № 29. С. 14155–14166.

194. Imahori H. и др. Linkage Dependent Charge Separation and Charge Recombination in Porphyrin-Pyromellitimide-Fullerene Triads // J. Phys. Chem. A. 2002. Т. 106. № 12. С. 2803–2814.

195. Al-Subi A.H. и др. Effect of Anion Ligation on Electron Transfer of Double-Linked Zinc Porphyrin−Fullerene Dyad // J. Phys. Chem. A. 2011. Т. 115. № 15. С. 3263–3271.

196. Krokos E. и др. Dendritic Metalloporphyrin-Fullerene Conjugates: Changing the Microenvironment around Redox-Active Centers and its Impact on Charge-Transfer Reactions // Chem. - A Eur. J. 2012. Т. 18. № 33. С. 10427–10435.

197. Konev A.S. и др. Synthesis of new porphyrin-fullerene dyads capable of forming charge-separated states on a microsecond lifetime scale // Chem. - A Eur. J. 2015. Т. 21. № 3. С. 1237–1250.

198. Komolov A.S. и др. Transmission of low-energy electrons through ultrathin layers of tin(IV) phthalocyanine oxide // Phys. Solid State. 2014. Т. 56. № 12. С. 2556–2560.

199. Komolov A.S. и др. Electronic properties of ultrathin films based on pyrrolofullerene molecules on the surface of oxidized silicon // Phys. Solid State. 2014. Т. 56. № 8. С. 1659–1663.

200. Kato T. Absorption and Emission Spectra for C60 Anions // Laser Chem. 1994. Т. 14. № 1–3. С. 155–160.

201. Wang R. и др. Halide-Templated Assembly of Polynuclear Lanthanide-Hydroxo Complexes † // 2002. Т. 41. № 2. С. 1457–1464.

202. Koshevoy I.O. и др. Halide-Directed Assembly of Multicomponent Systems: Highly Ordered AuI-AgI Molecular Aggregates // Angew. Chemie Int. Ed. 2010. Т. 49. № 47. С. 8864–8866.

203. Koshevoy I.O. и др. Synthesis, Characterization, Photophysical, and Theoretical Studies of Supramolecular Gold(I)−Silver(I) Alkynyl-Phosphine Complexes // Organometallics. 2009. Т. 28. № 5. С. 1369–1376.

204. Koshevoy I.O. и др. Supramolecular Luminescent Gold(I)−Copper(I) Complexes: Self-Assembly of the Au x Cu y Clusters inside the [Au 3 (diphosphine) 3] 3+ Triangles // Inorg. Chem. 2008. Т. 47. № 20. С. 9478–9488.

205. Koshevoy O. и др. Self-Assembly of Supramolecular Luminescent AuI–CuI Complexes: “Wrapping” an Au6Cu6 Cluster in a [Au3(diphosphine)3]3+“Belt” // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. Т. 47. С. 3942 –3945.

206. Pakiari A.H., Jamshidi Z., Ag A. Nature and Strength of M - S Bonds (M) Au , Ag , and Cu) in Binary Alloy Gold Clusters // J. Phys. Chem. A. 2010. Т. 112. С. 9212–9221.

207. Luo Y.-R. Comprehensive handbook of chemical bond energies. : Boca Raton: CRC Press., 2007. 1688 С.

208. Povolotskiy A. и др. Laser-induced synthesis of metallic silver-gold nanoparticles

encapsulated in carbon nanospheres for surface-enhanced Raman spectroscopy and toxins detection // Appl. Phys. Lett. 2013. Т. 103. № 11.

209. Manshina A.A. и др. Laser-induced transformation of supramolecular complexes: approach to controlled formation of hybrid multi-yolk-shell Au-Ag@a-C:H nanostructures // Sci. Rep. 2015. Т. 5. № April. С. 12027/1-11.

210. Bashouti M.Y. и др. Spatially-controlled laser-induced decoration of 2D and 3D substrates with plasmonic nanoparticles // RSC Adv. 2016. Т. 6. № 79. С. 75681–75685.

211. Bashouti M.Y. и др. Direct Laser Writing of μ-chips Based on Hybrid C-Au-Ag Nanoparticles for Express Analysis of Hazardous and Biological Substances // Lab Chip. 2015. С. 1742–1747.

212. Povolotskiy A. и др. 2D and 3D laser writing for integrated optical elements creation // Proc. 2005 IEEE/LEOS Work. Fibres Opt. Passiv. Components. 2005. Т. 1462107. С. 92–97.

213. Vasileva A.A. и др. Structural features of silver-doped phosphate glasses in zone of femtosecond laser-induced modification // J. Solid State Chem. 2015. Т. 230. С. 56–60.

214. Маньшина А.А., Поволоцкий А.В., Грунский О.С. Формирование доменной структуры в монокристаллах ниобата лития электрооптическим методом // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4 физика, химия. 2010. Т. 1. С. 65–73.

215. Man’shina A.A. и др. The formation of optical phase structures in the volume of phosphate glasses by means of thermal diffusion caused by the action of femtosecond laser radiation // J. Opt. Technol. 2015. Т. 82. № 2. С. 120.

216. Палкина К.К. Кристаллохимия конденсированных фосфатов // Изв. АН СССР, Сер. неорган. мат. 1978. Т. 14. № 5. С. 789–802.

217. Мурин И.В. и др. Подвижность носителей тока и структура щелочных стёкол систем Me2O–P2O5 и Me2O–SiO2 (Me = Li, Na, K). // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4 Физика. Химия. 2012. Т. 4. № 75–88.

218. Соколов И.А. Стеклообразные твердые электролиты. Структура и природа

проводимости. : СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. 392 С.

219. Ван Везер Д.Р. Фосфор и его соединения. : М.: ИЛ, 1962. 687 С.

220. Неверов С.Л. Влияние перестройки в расплавах на анионное строение стеклообразных фосфатов щелочных металлов. // 1994.

221. Little D.J. и др. Mechanism of femtosecond-laser induced refractive index change in phosphate glass under a low repetition-rate regime // J. Appl. Phys. 2010. Т. 108. № 3. С. 33110.

222. Kumar S., Murugavel S., Rao K.J. Absence of Germanate Anomaly in Ternary Lithium Germanophosphate Glasses: Modification Behavior of Mixed Glass System of Strong and Fragile Formers // J. Phys. Chem. B. 2001. Т. 105. № 25. С. 5862–5873.

223. Sridarane R. и др. Investigations on temperature dependent structural evolution of NaPO 3 glass // J. Therm. Anal. Calorim. 2004. Т. 75. № 1. С. 169–178.

224. Voron’ko Y.K., Sobol’ A.A., Shukshin V.E. Structure of Vanadium-Oxygen and Phosphorus-Oxygen Groups in Molten Alkali and Alkaline-Earth Vanadates and Phosphates: A High-Temperature Raman Scattering Study // Inorg. Mater. 2005. Т. 41. № 10. С. 1097–1106.

225. Koudelka L. и др. Study of lithium–zinc borophosphate glasses // J. Mater. Sci. 2006. Т. 41. № 14. С. 4636–4642.

226. Popovic´ L., Waal D. de, Boeyens J.C.A. Correlation between Raman wavenumbers and P-O bond lengths in crystalline inorganic phosphates // J. Raman Spectrosc. 2005. Т. 36. С. 2–11.

227. Kowada Y., Tatsumisago M., Minami T. Raman Spectra of Rapodly Quenched Glasses in the Systems Li3BO3-Li4SiO4-Li3PO4 and Li4B2O5-Li6Si2O7-Li4P2O7 // J. Phys. Chem. 1989. Т. 93. С. 2147.

228. Little D.J. и др. Mechanism of femtosecond-laser induced refractive index change in phosphate glass under a low repetition-rate regime // J. Appl. Phys. 2010. Т. 108. С. 33110.

229. Dvinskikh S.V. и др. Microscopic structure of the glassy ionic conductor x·LiF+(1−x)·LiPO3 from NMR data // J. Non. Cryst. Solids. 1998. Т. 240. № 1–3. С. 79–90.

230. Kartini E. и др. Recent studies on lithium solid electrolytes (LiI)x(LiPO3)1−x for secondary battery // J. Phys. Soc. Japan. 2010. Т. 79SA. С. 54–58.

231. Stranford G.T., Condrate R.A. B-NbPO5, The infrared and Raman spectra of β-TaP05 and // J. Mater. Sci. Lett. 1984. Т. 3. С. 303–306.

232. Bart S., Feltz A. Structure and ionic conduction in solids. VII. Ion conducting glasses in the system Na2O – Nb2O5 – P2O5 // Solid state Ionics. 1989. Т. 34. С. 41–45.

233. Ольшин П.К. и др. Исследование структурных и оптических особенностей литий-фосфатных стекол // Современные проблемы науки и образования. 2014. Т. 5. С. 803.

234. Mohan N.K. и др. Spectroscopic and dielectric studies on MnO doped PbO-Nb2O5-P2O5 glass system, // J. Alloys Compd. 2008. Т. 458. С. 66–76.

235. Li J. и др. Optical bistability for ZnO-Nb2O5-TeO2 glasses // Opt. Mater. (Amst). 2004. Т. 25. С. 401–405.

236. Jazouli A. El и др. Structural Investigation of Gasses Belonging to the Na2O-Nb2O5-P2O5 System // J. Solid State Chem. 1998. Т. 73. С. 433–439.

237. Uchino T., Yoko T. Structure and vibrational properties of alkali phosphate glasses from ab initio molecular orbital calculations // J. Non. Cryst. Solids. 2000. Т. 263–264. С. 180–188.

238. Manshina A.A. и др. Structure of lithium-niobium phosphate glass promising for optical phase elements creation with femtosecond laser radiation // Glas. Phys. Chem. 2015. Т. 41. № 6. С. 572–578.

239. Allsop T. и др. Inscription and characterization of waveguides written into borosilicate glass by a high-repetition-rate femtosecond laser at 800 nm // Appl. Opt. 2010. Т. 49. С. 1938–1950.

240. Sakakura M. и др. Heating and rapid cooling of bulk glass after photoexcitation by a focused femtosecond laser pulse // Opt. Express. 2007. Т. 15. С. 16800–16807.

241. Graf R. и др. Pearl-chain waveguides written at megahertz repetition rate // Appl. Phys. B Lasers Opt. 2007. Т. 87. С. 21–27.

242. Булгаков А.В., Булгакова Н.М., И.М. Б. Синтез наноразмерных материалов

при воздействии мощных потоков энергии на вещество. : Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 2009. 462 С.

243. Melnikov A., Povolotskiy A., Bovensiepen U. Magnon-Enhanced Phonon Damping at Gd(0001) and Tb(0001) surfaces // Ultrafast Phenom. Xvi. 2009. Т. 92. С. 244–246.

244. Melnikov A. и др. Magnon-enhanced phonon damping at Gd(0001) and Tb(0001) surfaces using femtosecond time-resolved optical second-harmonic generation // Phys. Rev. Lett. 2008. Т. 100. № 24. С. 1–4.

245. Melnikov A. и др. Ultrafast dynamics at lanthanide surfaces: microscopic interaction of the charge, lattice and spin subsystems // J. Phys. D. Appl. Phys. 2008. Т. 41. № 16. С. 164004.

246. Kolesnikov I.E. и др. Photoluminescence properties of Eu 3+ ions in yttrium oxide nanoparticles: defect vs. normal sites // RSC Adv. 2016. Т. 6. № 80. С. 76533–76541.

247. Шарова И.С. и др. Люминесцентные свойства халькогенидных стекол систем Ga-Ge-S:Er3+ и Ga-Ge-SI-S:Er3+ // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4 физика, химия. 2006. Т. 4. С. 32–39.

248. Tverjanovich A. и др. Up-conversion luminescence efficiency in Er-doped chalcogenide glasses // J. Non. Cryst. Solids. 2003. Т. 326–327. С. 311–315.

249. Povolotskiy A. и др. Er3+ as glass structure modifier of Ga–Ge–S chalcogenide system // Appl. Phys. A. 2009. Т. 96. № 4. С. 887–891.

250. Povolotskiy A. V и др. Photoinduced phenomena in thin films of chalcogenide system Ga-Ge-S: a role of oxidation // Laser Phys. Lett. 2006. Т. 3. № 4. С. 190–194.

251. Nemov S.A. и др. Reflectance of a PbSb2Te4 crystal in a wide spectral range // Semiconductors. 2016. Т. 50. № 10. С. 1322–1326.