

УДК 535.34; 535.37

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В β -ДИКЕТОНАТАХ СЕРЕБРА И ЕВРОПИЯ, ВВЕДЕННЫХ В МАТРИЦУ АЭРОГЕЛЯ ИЗ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ИМПРЕГНАЦИИ

¹**А. О. Рыбалтовский***, ¹**В. Г. Аракчеев**, ²**А. Н. Бекин**, ³**А. Ф. Данилюк**,
¹**В. И. Герасимова**, ⁴**Н. В. Минаев**, ⁵**Е. Н. Голубева**, ^{5,6}**О. О. Паренаго**,
^{4,5}**В. Н. Баграташвили**

¹*НИИ ядерной физики Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова,
Москва, Россия*

²*Физический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова,
Москва, Россия*

³*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*

⁴*Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН,
Троицк (Москва), Россия*

⁵*Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова,
Москва, Россия*

⁶*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, Москва, Россия*

*alex19422008@rambler.ru

Поступила в редакцию 1 декабря 2014 г.

Методом импрегнации в среде сверхкритического диоксида углерода (СК- CO_2) получены образцы аэрогелей из диоксида кремния с внедренными молекулами β -дикетонатов серебра и европия. Показано, что импрегнация аэрогеля молекулами $\text{Eu}(\text{tta})_3$ придает ему фотолюминесцентные свойства. Кроме этого, адсорбция $\text{Eu}(\text{tta})_3$ на кластерах из диоксида кремния в порах аэрогеля приводит к сильному уширению штарковских компонентов в спектре его фотолюминесценции. Найдено, что импрегнация аэрогеля молекулами AgFOD и последующее лазерное облучение вызывают процесс формирования наночастиц серебра в матрице аэрогеля в результате фотолиза AgFOD и последующей диффузационной само сборки. Обнаружено формирование филаментных структур из наночастиц серебра, вызванное эффектами самоорганизации, обусловленной самофокусировкой и канализированием излучения в создаваемом оптическом волноводе из наночастиц. Обсуждаются особенности формирования наночастиц Ag при лазерном фотолизе AgFOD в матрице аэрогеля непосредственно в СК- CO_2 .

Ключевые слова: сверхкритический диоксид углерода, β -дикетонаты серебра и европия, кварцевый аэрогель, фотолюминесценция, наночастицы серебра, плазмонный резонанс.

ВВЕДЕНИЕ

Пористые материалы на основе диоксида кремния (такие как аэрогели, искусственные опаловые матрицы и стекло Vycor) с размерами пор от единиц до нескольких сотен нанометров привлекают все большее внимание в связи с широкими возможностями их применений [1–11], в том числе в фотонике, плазмо-

нике и сенсорике. Одним из наиболее важных и привлекательных свойств аэрогелей является их способность достаточно легко пропитываться различными растворами, что позволяет придавать этим материалам новые функциональные свойства [3, 4, 12, 13, 14] при сохранении высокой термической и химической стойкости исходного материала. Кроме традиционных методов пропитки на основе органических растворителей в последнее время используются методы, связанные с применением в качестве растворителей сверхкритических флюидов (СКФ) (см., например, [12, 13, 14]).

Особенно важен такой подход в случае SiO_2 аэрогеля низкой плотности ($0,03\text{--}0,34 \text{ г}/\text{см}^3$), который представляет собой переплетение цепочек из кластеров SiO_2 размером 2–5 нм и взаимосвязанных пор размером до 100 нм [6]. Применение жидких растворителей (с достаточно большими значениями коэффициента поверхностного натяжения 15–25 мН/м) для функционализации аэрогелей практически исключено вследствие неизбежного разрушения тонких стенок матрицы аэрогеля (толщиной от единиц до нескольких десятков нанометров [5, 6]), составляющих его каркас. Ничтожный коэффициент поверхностного натяжения, характерный для СКФ, а также приемлемая растворяющая способность для многих соединений делают такую пропитку многообещающим методом функционализации аэрогелей.

Появление новых люминесцентных свойств за счет внедрения определенных органических молекул на стадии синтеза самих аэрогелей уже рассматривалось в [15], а в [16] были представлены результаты получения новых абсорбционных характеристик у аэрогеля за счет синтеза в нем наночастиц (НЧ) серебра с соответствующим плазмонным поглощением в области 400 нм. Получение нанокомпозитов и исследование роли матрицы в формировании в них НЧ приведено в наших работах [12, 13, 17]. Цель настоящей работы заключалась в получении кремниевых аэрогелей с новыми функциональными свойствами (фотолюминесцирующие аэрогели, нанокомпозиты металлов на основе аэрогелей) с использованием их СКФ импрегнации β -дикетонатами серебра и европия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали образцы аэрогеля из диоксида кремния плотностью 0,16 $\text{г}/\text{см}^3$, синтезированные в Институте катализа СО РАН [1]. В матрицу аэрогеля вводили β -дикетонаты металлов — AgFOD (FOD = 6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-2,2-диметил-3,5-октандион) или Eu(tta)₃ (tta = 1-теноил-4,4,4-трифторбутил-1,3-дион). Соединение Eu(tta)₃ · 2H₂O синтезировали на химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова, а AgFOD получали от фирмы Aldrich (США). Оба соединения достаточно хорошо растворимы в СК-СО₂ [18, 19], что позволяло вводить их в готовую матрицу аэрогеля в виде раствора в СК-СО₂.

Экспериментальная установка для СКФ импрегнации описана в [13, 19]. В СКФ реактор с внутренним объемом ~2 см³ встроены оптические окна из искусственного лейкосапфира, позволяющие получать оптический доступ к внутреннему объему камеры. Образец аэрогеля устанавливали внутри СКФ реактора таким образом, чтобы расстояние от внутренней поверхности стекол до поверхности образцов было минимальным. Затем его закрепляли в объеме реактора с помощью вставок из тефлона с тем, чтобы предотвратить возможное перемещение в кювете очень легкого образца аэрогеля. Термостабилизацию реактора до необходимой температуры обеспечивали с помощью двух элементов Пельтье, закреп-

Фотоиндуцированные процессы в *b*-дикетонатах серебра и европия, введенных в матрицу аэрогеля из диоксида кремния методом сверхкритической флюидной импрегнации

ленных на его боковых поверхностях и подключенных к ПИД-регулятору температуры. Все процессы, связанные с импрегнацией образцов аэрогеля и их облучением в реакторе, проводили при давлении 20 мПа и температуре 50 °С.

Известно, что в Eu(tta)₃ имеет место сенсибилизированная фотолюминесценция (ФЛ) ионов Eu³⁺ в видимом диапазоне длин волн за счет механизма эффективной передачи энергии возбуждения с π^* -уровней лиганда (после его фотовозбуждения) на соответствующие близко расположенные *f-f* уровни ионов Eu³⁺ («антенный эффект») [20]. Поэтому для получения интенсивной ФЛ этих молекул (и визуализации входления Eu(tta)₃, имеющего характерный спектр ФЛ, в матрицу аэрогеля) в качестве источника возбуждения ФЛ использовали УФ светодиод ($\lambda_{\text{изл}} = 380$ нм), излучение которого попадает в полосу поглощения S₀→S₁ лиганда (tta) молекулы Eu(tta)₃ [18].

Измерения спектров ФЛ образцов проводили на автоматизированном спектральном комплексе, созданном на базе монохроматора МДР-6 (спектральное разрешение 0,26 нм) и фотоумножителя ФЭУ-100. Канал возбуждения ФЛ состоял из УФ светодиода NSHU590 (Nichia) с длиной волны в максимуме полосы излучения $\lambda_{\text{воз}} = 380$ нм, с полушириной спектра 0,1 эВ и плотностью мощности на образце 0,1 Вт/см². Все спектры получены при комнатной температуре.

В случае молекул AgFOD фотовозбуждение π^* -уровней лиганда (FOD) приводит к фотолизу AgFOD с выделением атомов Ag⁰ (см., например, [21]). Это может инициировать процесс самосборки НЧ Ag, имеющих плазмонное поглощение в видимой области спектра (см., например, [22]). Регистрация спектра плазмонного поглощения НЧ Ag была использована для визуализации их формирования при лазерном фотолизе AgFOD, внедренных в матрицу аэрогеля, непосредственно в среде СК-CO₂. Для этого напротив сапфировых окошек закрепляли волоконные коллиматоры 74UV (Ocean Optics), к которым подключали оптические волокна диаметром 600 мкм, соединенные со спектрофотометром Maya 2000Pro и источником света DH-2000 (Ocean Optics). Лазерное облучение (с длиной волны 405 нм) образцов такого аэрогеля в реакторе осуществляли непосредственно через одно из окон. Интенсивность излучения на поверхности образца составляла 15–30 Вт/см², а диаметр лазерного пятна на образце аэрогеля — 3 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Фотолюминесценция молекул Eu(tta)₃ в матрице аэрогеля

На рис. 1 представлены спектры фотолюминесценции исходного соединения Eu(tta)₃ (кривая 1), после его растворения в СК-CO₂ и последующего осаждения на фильтровальную бумагу (кривая 2) и в результате его введения в образец аэрогеля в среде СК-CO₂ (кривая 3). Типичная концентрация молекул Eu(tta)₃ в СК-CO₂, используемая при импрегнации аэрогеля, составляла ~6 · 10⁻³ моль/л (что соответствует 3,6 · 10¹⁸ см⁻³).

Прежде всего, из рисунка следует, что после процесса растворения Eu(tta)₃ в СК-CO₂ спектр штарковских компонентов переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ в области 570–630 нм не изменяется (кривые 1 и 2). В то же время в спектре наблюдаются существенные изменения в системе этих компонентов для молекул Eu(tta)₃, иммобилизованных в матрице аэрогеля после СКФ импрегнации. Это хорошо видно из сравнения кривых 1 и 3 на рис. 1 для сильной полосы ФЛ спектра штарковских компонентов переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ионов Eu³⁺ в диапазоне 605–630 нм, а также на врезке для полосы ФЛ в области 580 нм, соответствующей переходу

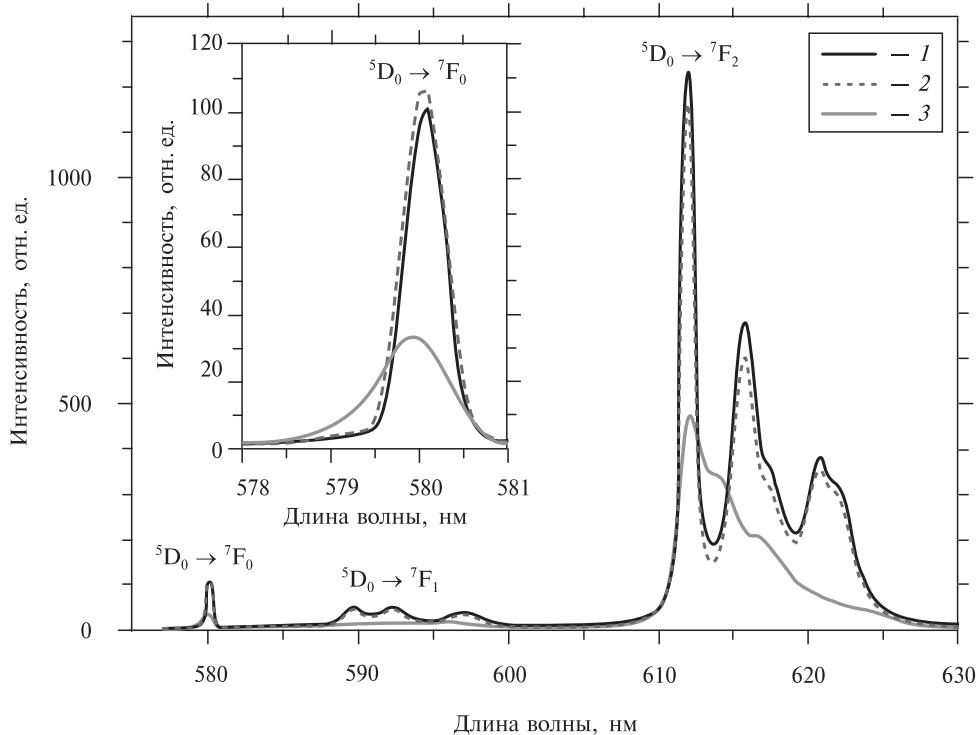


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции $\text{Eu}(\text{tta})_3$:

1 — для исходного поликристаллического порошка; 2 — после растворения в СК- CO_2 ; 3 — после введения в аэрогель методом СКФ импрегнации. На врезке в увеличенном масштабе представлены спектры ФЛ, соответствующие переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$

$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ этого иона. Для компонента спектра при 580 нм после введения $\text{Eu}(\text{tta})_3$ в аэрогель имеет место значительное уширение и коротковолновый сдвиг пика его ФЛ. Штарковские компоненты спектра ФЛ ионов Eu^{3+} в диапазоне 605—630 нм, как видно из этого рисунка, сильно размываются. Все эти изменения свидетельствуют о присутствии ионов Eu^{3+} с измененным окружением в первой координационной сфере. Известно, что ион Eu^{3+} часто используется в качестве люминесцентного зонда для анализа особенностей строения ближайшего окружения [23]. Поэтому неизменность спектра ФЛ молекул $\text{Eu}(\text{tta})_3$, прошедших процедуру обработки в СК- CO_2 (рис. 1), означает, что такая обработка не оказывается на изменении структуры $\text{Eu}(\text{tta})_3$. В то же время сильное изменение штарковской структуры спектров в результате иммобилизации молекул $\text{Eu}(\text{tta})_3$ в матрице аэрогеля прямо указывает на разупорядоченность ближайшего окружения и изменение симметрии кристаллического поля ионов Eu^{3+} , входящих в состав $\text{Eu}(\text{tta})_3$. Мы полагаем, что молекулы $\text{Eu}(\text{tta})_3$ в результате СКФ импрегнации могут связываться с кластерами из молекул SiO_2 , которые составляют основной каркас аэрогеля. Сходные эффекты размывания штарковской структуры полос ФЛ ионов Eu^{3+} в β -дикетонатах европия мы наблюдали при их внедрении с помощью СК- CO_2 в полимерные матрицы [18, 24]. Важно отметить, что использование СК- CO_2 в качестве растворителя для доставки $\text{Eu}(\text{tta})_3$ в матрицу аэрогеля позволяет исследовать процесс взаимодействия этого соединения с матрицей аэрогеля без влияния посторонних моле-

кул (которые неизбежно остаются в матрице при доставке в ее объем соединений с помощью жидких растворителей [12]).

Интенсивная «красная» фотолюминесценция образца аэрогеля, импрегнированного молекулами Eu(tta)₃, хорошо наблюдается визуально при его возбуждении УФ излучением азотного лазера с длиной волны $\lambda = 337$ нм (рис. 2, см. цв. вкладку).

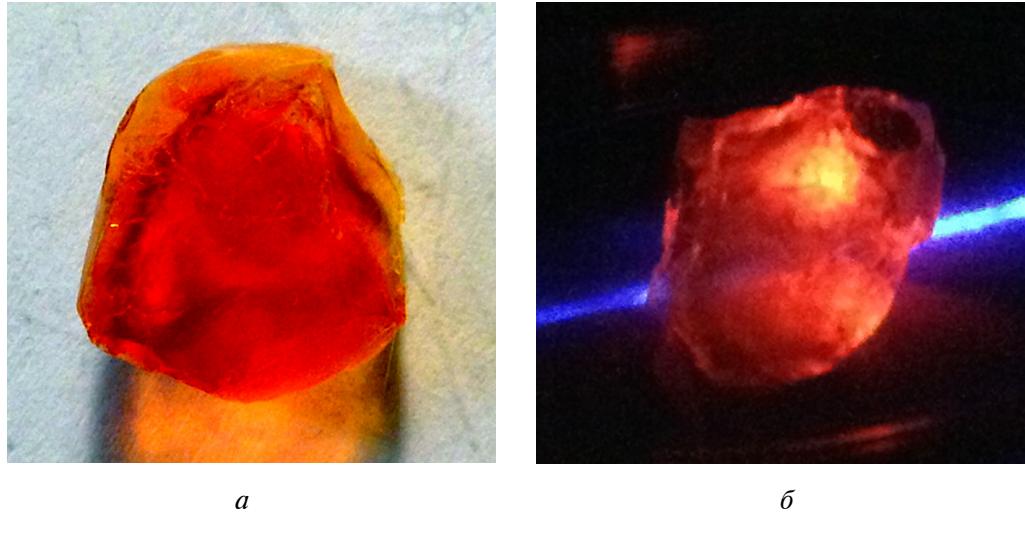
2. Лазерно-индуцированное формирование наночастиц

Эксперименты показали, что после пропитки образца аэрогеля молекулами AgFOD, растворенными в СК-СО₂, и последующего лазерного облучения образца (на длине волны 405 нм) в его матрице формируются наночастицы серебра. В спектре поглощения образца появляется характерная для НЧ Ag полоса плазмонного поглощения. Визуально формирование НЧ Ag проявляется как потемнение образца в зоне лазерного воздействия (рис. 3, см. цв. вкладку). Формирование НЧ Au вызвано лазерным фотолизом AgFOD в матрице аэрогеля и последующей диффузионной самосборкой, что ранее наблюдалось при фотолизе прекурсоров металлов, иммобилизованных в матрице полимера или стекла Vycor [17, 19, 21, 25].

Наблюдаемое потемнение образца аэрогеля (рис. 3) является не однородным, а явно структурированным, и имеет вид отдельных тонких нитей (филаментов), уходящих вглубь объема на несколько миллиметров. Подобные филаменты наблюдались ранее при образовании плазмонных частиц вдоль распространения непрерывного лазерного излучения в нанопористых кварцевых стеклах Vycor и образцах сшитого олигоуретанметакрилата (ОУМ), предварительно импрегнированных прекурсорами золота или серебра [25]. Образование таких филаментных структур, направленных вдоль оси лазерного излучения, можно объяснить эффектами самоорганизации, вызванными самофокусировкой и канализированием излучения в создаваемом оптическом волноводе из наночастиц в этом направлении [25].

Важная особенность экспериментальной методики, используемая в этой работе, заключается в том, что процесс лазерного фотолиза прекурсора серебра (AgFOD) осуществляется при облучении образца импрегнированного аэрогеля непосредственно в СКФ реакторе до сброса давления (а не после извлечения образца из СКФ реактора). Это позволяет обеспечить достаточно высокую концентрацию AgFOD в матрице аэрогеля, подвергаемого лазерному облучению, и, следовательно, получить достаточно высокую концентрацию НЧ Ag. Действительно, эксперименты показали, что облучение аэрогеля, импрегнированного AgFOD, после сброса давления в реакторе не вызывает эффективного образования НЧ Ag в матрице аэрогеля. Это, видимо, вызвано интенсивным удалением молекул AgFOD из аэрогеля при сбросе давления вследствие его большой диффузионной проницаемости (доля свободного объема образца составляет почти 95%). Таким образом, получить значительную концентрацию НЧ Ag в аэрогеле можно лишь восстанавливая Ag из введенного прекурсора прямо в СКФ реакторе до сброса давления. Для более плотных матриц (полимеры, стекло Vycor), обладающих гораздо меньшей диффузионной проницаемостью, наночастицы хорошо получаются при восстановлении металла после сброса давления СО₂ в СКФ реакторе [21]. Не исключено, что образованию самих НЧ Ag и структур из них в данном случае эффективно способствует интенсивное перемещение молекул прекурсора в системе аэрогель/СК-СО₂ в облучающую зону.

Таким образом, несмотря на очень большую «рыхлость» структуры аэрогеля по сравнению с другими матрицами, в ней также можно получать наночастицы



a

б

Рис. 2. Фотография бесцветного образца аэрогеля:

а — после его пропитки в СК-СО₂ растворе молекулами Eu(tta)₃; *б* — красная фотолюминесценция образца аэрогель/Eu(tta)₃ под действием излучения азотного лазера

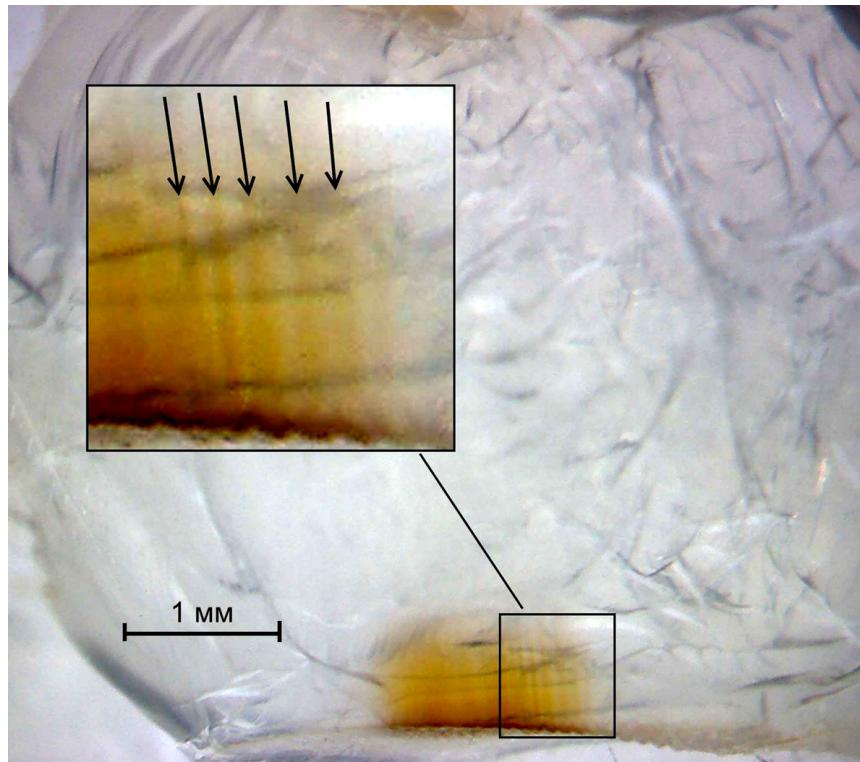


Рис. 3. Фотография образца аэрогеля после облучения лазером в растворе СК-СО₂ с AgFOD. На врезке представлена увеличенная часть облученной области, где стрелками обозначено наличие отдельных филаментов, состоящих из НЧ Ag

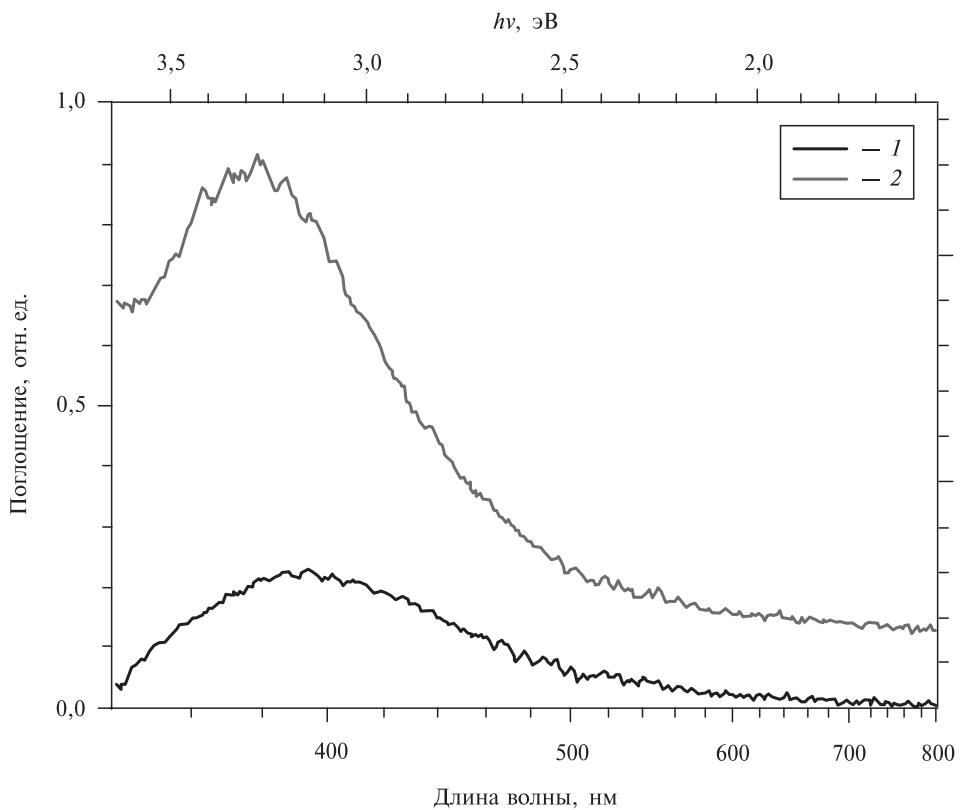


Рис. 4. Спектры поглощения наночастиц серебра в облученной области образца аэрогеля, находящегося непосредственно в СК-СО₂, после облучения:

1 — в течение 15 мин; 2 — в течение 60 мин. Интенсивность лазерного излучения 25 Вт/см²

металлов, восстанавливая их из соответствующих прекурсоров, вводимых в аэрогель методом СКФ импрегнации.

На рис. 4 представлены спектры плазмонного поглощения, полученные для облученной области образца при двух разных экспозициях лазерного воздействия. Видно, что в обоих случаях появляется полоса шириной ~0,6 эВ с максимумом в районе 380 нм. Наблюдаемый в аэрогеле сдвиг максимума плазмонной полосы для НЧ Ag в более коротковолновую область по сравнению с более плотными матрицами (стекла Vycor и опаловой матрицы) соответствует уменьшению эффективной диэлектрической проницаемости контактного окружения НЧ [26, 27]. Такая же тенденция отмечалась для пика плазмонного резонанса НЧ Ag, находящихся в коллоидных растворах СК-СО₂ разной плотности при лазерной абляции в них серебряной мишени [28, 29].

Еще одним важным фактом является то, что во всех трех матрицах на основе диоксида кремния (стекло Vycor, опаловая матрица и рассматриваемый в этой работе аэрогель) при изменении положения максимума плазмонной полосы ее ширина мало изменяется, она остается шире почти в 2 раза, чем, например, для НЧ Ag в растворе СКФ коллоида [29] или в ОУМ [21]. Можно предположить, что реальная ширина полосы в значительной степени обусловлена их взаимодействием с окружением, которое во всех рассматриваемых случаях состоит из молекул SiO₂, связанных с OH-группами или молекулами H₂O [30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе методом импрегнации с помощью СК- CO_2 получены образцы аэрогелей из диоксида кремния с внедренными молекулами β -дикетонатов серебра и европия. Импрегнация аэрогеля молекулами $\text{Eu}(\text{tta})_3$ придает ему фотолюминесцентные свойства в красной области спектра. Адсорбция $\text{Eu}(\text{tta})_3$ на кластерах из диоксида кремния в порах аэрогеля приводит к сильному уширению штарковских компонентов в спектре ФЛ. Импрегнация аэрогеля молекулами AgFOD и последующее лазерное облучение вызывают процесс формирования в матрице наночастиц серебра в результате фотолиза AgFOD и последующей диффузионной самосборки. Обнаружено формирование филаментных структур из наночастиц серебра, вызванное эффектами самоорганизации, обусловленными самофокусировкой и канализированием излучения в создаваемом оптическом волноводе из наночастиц. Имеются значительные особенности формирования НЧ Ag в аэрогеле при лазерном фотолизе AgFOD в матрице аэрогеля непосредственно в условиях СК- CO_2 в отличие от используемых ранее методов, в которых процесс восстановления происходит уже после сброса давления в СКФ реакторе.

СКФ импрегнация аэрогеля прекурсорами металлов с их последующим восстановлением (инициирующим процесс диффузионной самосборки атомов в наночастицы) является весьма удобным и почти безальтернативным способом создания сверхлегкого оптического нанокомпозита на основе кварцевого аэрогеля.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность В.А. Радцигу за полезные дискуссии. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 14-33-00017 (в части проведения исследования свойств импрегнированных образцов), а также грантов РФФИ № 13-02-12057 и № 13-02-00443 (в части создания установки, отработки методики и проведения экспериментов по СКФ импрегнации).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Elmor T.H. Engineered Materials Handbook. Vol. 4. Ceramic and Glasses.* ASM International, 1992. P. 427.
2. *Lopez C. Adv. Mater.* 2003. Vol. 15. P. 1679.
3. *Tsvetkov M.Yu., Klesheva S.M., Samoilovich M.I., Gaponenko N.V., Shushnov A.N. Microelectronic Engineering.* 2006. Vol. 8. No. 1—4. P. 273.
4. *Леонова Е.В., Готовцева Е.Ю., Израак Т.И., Светличный В.А., Бирюков А.А. Изв. высших учебных заведений. Физика.* 2011. Т. 54. № 9. С. 58.
5. *Aerogels. Proc. of 3 Int. Symp. on Aerogels / Ed. by J. Friske.* Amsterdam: Elsevier, 1992. 259 p.
6. *Sarawade P.B., Kim H.T. Nanostructured Silica Aerogels. Synthesis and Characterization of Ambient Pressure Dried Silica Aerogels.* Lambert Academic Publishing, 2011. 279 p.
7. *Buzykaev A., Danilyuk A., Ganzhur S., Gorodetskaya T., Kravchenko E., Onuchin A., Vorobiov A. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* 1996. Vol. A379. P. 465.
8. *Wang J., Shen J., Zhou B., Deng Z., Zhao L., Zhu L., Li Y. Nanostructured Materials.* 1998. Vol. 10. No. 6. P. 909.
9. *Tong L., Lou J., Gattass R.R., He S., Chen X., Liu L., Mazur E. Nano Letters.* 2005. Vol. 5. No. 2. P. 259.
10. *Gentilini S., Ghajeri F., Ghofraniha N., Di Falco A., Conti C. Optical Express.* 2014. Vol. 22. No. 2. P. 1667.
11. *Tsou P.J. Non-Cryst. Sol.* 1995. Vol. 186. P. 415.

12. Рыбалтовский А.О., Богомолова Л.Д., Герасимова В.И., Жачкин В.А., Заворотный Ю.С., Леменовский Д.А. Физ. и хим. стекла. 2008. Т. 34. № 6. С. 992.
 13. Rybaltovskii A.O., Bogomolova L.D., Jachkin V.A., Minaev N.V., Samoilovich M.I., Tsvetkov M.Yu., Tarasova V.V., Bagratashvili V.N. Opt. Mater. 2011. Vol. 34. P. 169.
 14. Morley K.S., Licence P., Marr P.C., Hyde J.R., Brown P.D., Mokaya R., Xia Y.D., Howdle S.M. J. Mater. Chem. 2004. Vol. 14. P. 1212.
 15. Leventis N., Elder I.A., Rolison D.R., Anderson M.L., Merzbacher C.I. Chem. Mater. 1999. Vol. 11. P. 2837.
 16. Ramnani S.P., Biswal J., Sabharwal S. Science Direct. Rad. Phys. and Chem. 2007. Vol. 76. P. 1290.
 17. Rybaltovskii A.O., Ilyukhin S.S., Minaev N.V., Samoilovich M.I., Tsvetkov M.Yu., Bagratashvili V.N. Russian J. of General Chem. 2013. Vol. 83. No. 11. P. 2212.
 18. Gerasimova V.I., Antoshkov A.A., Zavorotny Yu.S., Rybaltovskii A.O., Lemenovskii D.A. J. Lumin. 2013. Vol. 134. P. 339.
 19. Рыбалтовский А.О., Аксенов А.А., Герасимова В.И., Заворотный Ю.С., Попов В.К., Зосимов В.В., Баграташвили В.Н. СКФ-ТП. 2008. Т. 3. № 2. С. 74.
 20. Eliseeva S.V., Bunzli J-C. G. Chem. Soc. Rev. 2010. Vol. 39. P. 189.
 21. Bagratashvili V.N., Rybaltovskii A.A., Rybaltovskii A.O., Minaev N.V., Tsypina S.I., Panchenko V.Ya., Zavorotnyi Yu.S. Laser Phys. 2010. Vol. 20. No. 1. P. 139.
 22. Evanoff D.D., Chumanov G. ChemPhysChem. 2005. Vol. 6. Issue 7. P. 1221.
 23. Золин В.Ф., Коренева Л.Г. Редкоземельный зонд в химии и биологии. М.: Наука, 1980. С. 350.
 24. Рыбалтовский А.О., Герасимова В.И., Заворотный Ю.С., Чеброва А.Ю. ЖПС. 2009. Т. 76. № 1. С. 104.
 25. Рыбалтовский А.О., Баграташвили В.Н., Илюхин С.С., Леменовский Д.А., Минаев Н.В., Фирсов В.В., Юсупов В.И. Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 7–8. С. 100.
 26. Kelly K.L., Coronado E., Zhao L.L., Schatz G.C. J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107. P. 668.
 27. Климов В.В. Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2010. 480 с.
 28. Минаев Н.В., Аракчеев В.Г., Рыбалтовский А.О., Фирсов В.В., Баграташвили В.Н. СКФ-ТП. 2014. Т. 9. № 3. С. 55.
 29. Saitow K.-I. J. of Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 3731.
 30. Benham M.J., Cook J.C., Li J.-C., Ross D.K., Hall P.L., Sarkissian B. Phys. Rev. B. 1989. Vol. 39. P. 633.
-

**PHOTOINDUCED PROCESSES IN β -DIKETONATES OF Ag AND Eu,
INCORPORATED INTO SiO_2 AEROGEL MATRIX BY SUPERCRITICAL
FLUID IMPREGNATION**

***¹A. O. Rybaltovskii, ²V. G. Arakcheev, ²A. N. Bekin, ³A. F. Danilyuk,
¹V. I. Gerasimova, ⁴N. V. Minaev, ⁵E. N. Golubeva, ^{5,6}O. O. Parenago,
^{4,5}V. N. Bagratashvili***

¹Research Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

²Department of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

³Institute of Catalysis, SB, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

⁴Institute on Laser and Information Technologies, Russian Academy of Sciences,
Troitsk (Moscow), Russia

⁵Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

⁶Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia

Silica aerogels with embedded β -diketonates of Ag and Eu molecules were obtained by impregnation method using supercritical carbon dioxide (SC-CO₂). Impregnation of aerogel with Eu(tta)₃ molecules gives photoluminescence properties aerogel. Adsorption

Фотоиндуцированные процессы в β -дикетонатах серебра и европия, введенных в матрицу аэрогеля из диоксида кремния методом сверхкритической флюидной импрегнации

of Eu(tta)₃ at silica clusters of aerogel pores leads to a strong broadening of the Stark components in the spectrum of its photoluminescence. Impregnation of aerogel with AgFOD molecules and subsequent laser irradiation, causes the formation of silver nanoparticles in a matrix of aerogel, as a result of AgFOD photolysis and subsequent diffusion atomic nanoassembly. The formation of filamentous structures of silver nanoparticles, due to the effects of self-organization caused by self-focusing and laser light channeling in as formed optical waveguide from nanoparticles. The peculiarities of the formation of Ag nanoparticles by laser photolysis of AgFOD in aerogel matrix directly in SC-CO₂ medium are discussed.

Key words: supercritical carbon dioxide, β -diketonates of Ag and Eu, silica aerogel, photoluminescence, silver nanoparticles, plasmon resonance.
