

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И
СПЕКТРЫ СТИМУЛИРОВАННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
ЖИДКИХ АКТИВИРОВАННЫХ СИСТЕМ

VI. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПОРОГ ГЕНЕРАЦИИ РОДАМИНА 6Ж

В. С. Смирнов, Ю. Е. Забиякин и Н. Г. Бахшиев

Выполнено количественное исследование влияния растворителя на спектроскопические (спектры поглощения и флуоресценции) и генерационные (частота и порог генерации) характеристики родамина 6Ж при ламповой накачке. Показано, что межмолекулярные релаксационные процессы играют важную роль в изменении указанных характеристик, свидетельствуя о необходимости учета этих процессов при интерпретации данных, относящихся как к спонтанному, так и к стимулированному излучению растворов родамина 6Ж и родственных ему соединений.

1. В предыдущих работах данной серии [1-4] была впервые сформулирована новая точка зрения на роль среды (растворителя, матрицы) в явлении генерации света активированными растворами. При этом удалось показать, что во многих случаях межмолекулярная релаксация является решающим фактором, обеспечивающим такое взаимное расположение энергетических состояний молекулы активатора, которое наиболее благоприятно для генерации (четырёхуровневая схема). Последнее находит свое выражение, в частности, в том, что наблюдается отчетливая связь между порогом генерации и величиной энергетического зазора $\Delta E_g^{\text{фк}}$ между электронным состоянием, исходным для акта поглощения (накачка), и нижним лазерным уровнем молекулы активатора. Указанные закономерности были изучены на растворах нескольких замещенных фталимида, характеризующихся разной чувствительностью их спектров к влиянию межмолекулярных взаимодействий, в индивидуальных и бинарных растворителях при лазерной накачке [3, 4]. Имея в виду принципиальный характер рассматриваемых вопросов, представляет интерес расширение как круга объектов исследования, так и условий возбуждения генерации.

Настоящая работа посвящена количественному изучению влияния растворителя на порог генерации родамина 6Ж в растворах при ламповой накачке. Выбор этого активатора определяется тем, что растворы родамина 6Ж являются, как известно, одними из наиболее эффективных рабочих веществ для жидкостных лазеров. Кроме того, в литературе распространено мнение, согласно которому генерация родамина 6Ж в растворах осуществляется в основном за счет внутримолекулярного механизма [5]. С другой стороны, имеются данные, свидетельствующие об определенной роли в этом явлении межмолекулярных релаксационных процессов [6, 7].

2. Прежде чем переходить к анализу генерационных характеристик, представляется необходимым ответить на вопрос, можно ли вообще ожидать для родамина 6Ж тех закономерностей, которые так отчетливо наблюдаются, например, при изучении генерации растворов фталимидов [3, 4, 8, 9]. Действительно, в отличие от большинства замещенных фталимида родмин 6Ж обладает весьма незначительной сольватохромией

и сольватофлуорохромией, что, казалось бы, согласуется с выводами работы [5]. В связи с этим нами была предпринята попытка количественно оценить влияние межмолекулярных взаимодействий различных типов на положение спектров поглощения и люминесценции растворов родамина 6Ж, используя для этой цели метод функций универсального взаимодействия [10]. Обстоятельством, заметно осложняющим применение этого метода в случае родамина 6Ж, служит тот факт, что данный краситель практически не растворяется в неполярных и слабополярных растворителях. Тем не менее, как будет показано ниже, указанный метод позволяет сделать вполне определенные выводы по рассматриваемому вопросу.

Согласно [10], смещение спектров поглощения ($\Delta\nu^a$) и флуоресценции ($\Delta\nu^f$) раствора относительно газовой фазы, обусловленное влиянием универсальных межмолекулярных взаимодействий, описывается выражением

$$h\Delta\nu^{a,f} = C_1^{a,f} \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \right) + (1.3C_2 + C_3 + 0.8C_4) \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad (1)$$

где ε и n — диэлектрическая постоянная и показатель преломления растворителя, а C_1^a , C_1^f и $(1.3C_2 + C_3 + 0.8C_4)$ — параметры теории, определяемые рядом характеристик молекулы активатора. Результаты обработки с помощью (1) экспериментальных данных, относящихся к растворам родамина 6Ж (табл. 3), представлены на рис. 1 и 2. Здесь ν^s — полусумма частот максимумов полос поглощения и флуоресценции, $\Delta\nu^{a,f}$ — величина стоксовского сдвига спектра излучения, а $f(\varepsilon, n)$ и $\varphi(\varepsilon, n)$ — функции универсального взаимодействия, причем $C_2 = (C_1^a + C_1^f)/2$ и $\Delta C^{a,f} = C_1^a - C_1^f$.

Как видно из рис. 1 и 2, несмотря на довольно значительный разброс точек, большинство из них группируется вдоль общих прямых, что позволяет достаточно надежно установить ход изучаемых универсальных зависимостей. Найденные из наклонов указанных прямых значения параметров теории приведены в табл. 1. С целью контроля достоверности полученных

Таблица 1

Значения параметров теории универсальных межмолекулярных взаимодействий для молекулы родамина 6Ж

$C_2, \text{см}^{-1}$	$\Delta C^{a,f}, \text{см}^{-1}$	$C_1^a, \text{см}^{-1}$	$C_1^f, \text{см}^{-1}$	$(1.3C_2 + C_3 + 0.8C_4), \text{см}^{-1}$
600	800	1000	200	—3000

данных они были использованы для вычисления смещения спектров поглощения и флуоресценции раствора родамина 6Ж в изопропиловом спирте при переходе от комнатной температуры к низкой ($T = -140^\circ \text{C}$). Результаты расчетов, выполненных с помощью общих соотношений, полученных в [10], при значениях параметров теории, заимствованных из табл. 1, даны в табл. 2. Здесь же приведены для сравнения экспериментальные данные

Таблица 2

Смещение частот максимумов полос поглощения и флуоресценции раствора родамина 6Ж в изопропиловом спирте при переходе от 20 к -140°C

Расчет	Опыт	Расчет	Опыт
$\Delta\nu^a = \nu_{-140}^a - \nu_{+20}^a, \text{см}^{-1}$ —300	—200	$\Delta\nu^f = \nu_{-140}^f - \nu_{+20}^f, \text{см}^{-1}$ +400	+300

работы [7]. Легко видеть, что теория находится в хорошем количественном соответствии с результатами опыта.

Полученные данные позволяют ответить на вопрос, почему родамин 6Ж характеризуется сравнительно слабой сольватохромией и сольвато-флуорохромией. Как следует из материалов табл. 1, это объясняется тем, что первый и второй члены формулы (1), определяющие вклады в смещение спектра со стороны соответственно ориентационных и индукционно-дисперсионных межмолекулярных сил, имеют в случае полярных растворителей (в которых растворяется данный краситель) близкие величины,

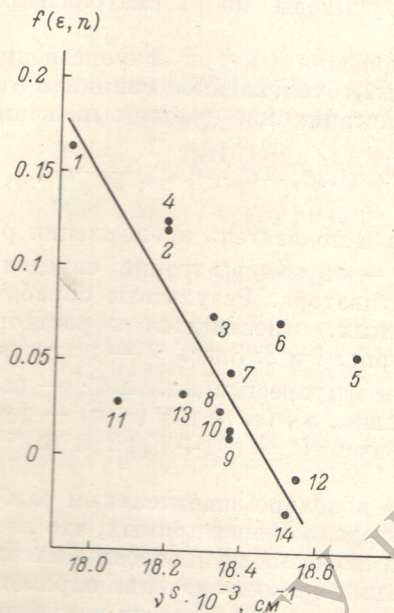


Рис. 1. Зависимость частоты ν^s в спектрах родамин 6Ж от функции универсального взаимодействия $f(\epsilon, n)$.

$$f(\epsilon, n) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + q \left(\frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \right) \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right),$$

$q = -0.2$. Расшифровку растворителей см. в табл. 3.

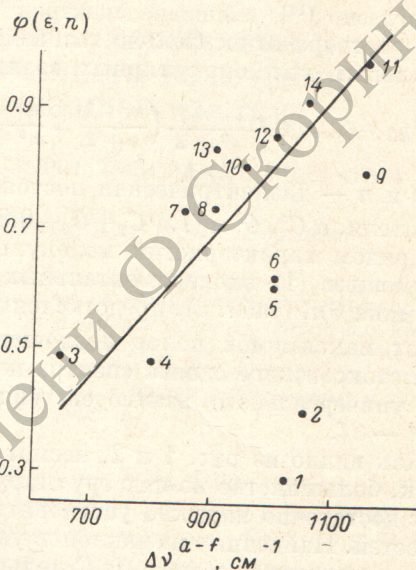


Рис. 2. Зависимость стоксовского сдвига $\Delta\nu^{a-f}$ в спектрах родамин 6Ж от функции универсального взаимодействия $\varphi(\epsilon, n)$.

$$\varphi(\epsilon, n) = \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2}.$$

Расшифровку растворителей см. в табл. 3.

но разные знаки, т. е. указанные члены в значительной степени компенсируют друг друга. Из последнего, в свою очередь, следует, что в результате оптического возбуждения в области длинноволновой полосы у молекулы родамин 6Ж заметно увеличивается поляризуемость и, по-видимому, несколько уменьшается электрический дипольный момент [10]. Все это дает основание считать, что межмолекулярные релаксационные процессы должны оказывать заметное влияние на характеристики стимулированного излучения родамин 6Ж.

3. Обратимся теперь к рассмотрению данных о влиянии растворителя на пороговую интенсивность ламповой накачки растворов родамин 6Ж. Измерение порога генерации производилось при использовании кюветы-резонатора $\varnothing$ 5 мм и длиной 50 мм [11]. Коэффициент отражения зеркал составлял 99.5%. Кювета освещалась двумя импульсными лампами ИФП-1200, помещенными в цилиндрический осветитель. Максимальная электрическая энергия накачки равнялась 900 дж. В качестве растворителей использовались полярные жидкости различных классов, причем концентрация активатора во всех случаях была оптимальной [12].

Результаты проведенных опытов представлены в сводной табл. 3, где даны частоты максимумов спектров поглощения, флуоресценции и генерации, а также измеренные значения пороговой интенсивности накачки $U_{\text{пор}}$ исследованных растворов. При этом в последние величины не вводились

Таблица 3

Спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики растворов родамина 6Ж при ламповой накачке

№ п/п	Растворитель	ε	ν^a , см ⁻¹	ν^f , см ⁻¹	ν^g , см ⁻¹	$U_{\text{пор. Дж.}}$	$\Delta E_g^{\text{Фк.}}$, отн. ед.
1	Анизол	4.3	18450	17420	—	> 900	0.33
2	Хлороформ	5.2	18750	17700	16650	300	0.48
3	Уксусная кислота	6.15	18650	18000	16750	80	0.60
4	Диметилфталат	7	18600	17800	—	> 900	0.55
5	Хлористый метилен	9.1	19200	18200	16900	500	0.72
6	Дихлорэтан	10	19000	18000	16900	550	0.74
7	Изоамиловый спирт	15.3	18800	17950	16660	70	0.88
8	Изобутиловый спирт	17.1	18800	17900	16600	60	0.91
9	Ацетон	21	18950	17800	16900	100	0.98
10	Изопропиловый спирт	26	18850	17900	16750	50	1.0
11	Диметилформамид	36.7	18650	17500	16530	80	1.01
12	Ацетонитрил	37.5	19050	18050	16900	70	1.08
13	Этиленгликоль	37.7	18700	17800	16600	130	1.01
14	Вода	81	19050	18000	17250	400	1.14

поправки, учитывающие изменение квантового выхода свечения (ср. с [3]) и интенсивности поглощения на частоте генерации, поскольку указанные спектроскопические характеристики менялись в ряду растворителей всего в 2—3 раза, тогда как значения $U_{\text{пор.}}$ — в десятки раз. В той же таблице приведены относительные значения энергетического зазора $\Delta E_g^{\text{Фк.}}$, найденные по формуле [1-3],

$$\Delta E_g^{\text{Фк.}} = C \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right), \quad (2)$$

где C — постоянная, определяемая рядом характеристик молекулы родамина 6Ж, не все из которых, к сожалению, пока известны.

Рассмотрение материалов табл. 3 показывает, что общая тенденция значительного уменьшения порога генерации при увеличении зазора $\Delta E_g^{\text{Фк.}}$, вытекающая из развиваемых нами представлений [1, 2] и наблюдавшаяся в работах [3, 4], имеет место и в случае растворов родамина 6Ж. Как и ранее, самый низкий порог характерен для растворов в высокополярных растворителях, тогда как в растворителях средней полярности он высок или вообще не может быть достигнут при максимальном в наших условиях уровне накачки. Исключение составляют лишь растворы в воде и в уксусной кислоте, т. е. в растворителях, склонность которых к выделению в особую группу неоднократно отмечалась различными исследователями [10].

Таким образом, результаты настоящей работы показывают, что межмолекулярные релаксационные процессы ориентационного характера отчетливо проявляются в спектральных и генерационных характеристиках родамина 6Ж, свидетельствуя о необходимости учета этих процессов при интерпретации данных, относящихся как к спонтанному, так и к стимулированному излучению растворов указанного красителя и родственных ему соединений.

Литература

- [1] Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 32, 1151, 1972.
- [2] Н. Г. Бахшиев, В. И. Студенов. Опт. и спектр., 33, 115, 1972.
- [3] В. И. Студенов, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 36, 392, 1974.
- [4] В. И. Студенов, И. В. Питерская, Н. Р. Бахшиев. Опт. и спектр., 39, в. 2, 1975.

- [5] Б. И. Степанов, А. Н. Рубинов. Усп. физ. наук, 95, 45, 1968.
[6] B. Stevens, N. Connely. P. Supra. Spectrochim. Acta, 22, 2121, 1966.
[7] Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 32, 979, 1972.
[8] А. В. Аристов, Н. Г. Бахшиев, В. А. Кузин, И. В. Питерская. Опт. и спектр., 30, 143, 1971.
[9] Л. Г. Пикулик, Л. Ф. Гладченко, А. Д. Дасько. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 1316, 1970.
[10] Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 12, 473, 557, 1962; 19, 345, 1965; Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Изд. «Наука», Л., 1972.
[11] Ю. Е. Забиякин, В. С. Смирнов, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 35, 958, 1973.
[12] Ю. Е. Забиякин, В. С. Смирнов, Г. Н. Бахшиев. Опт. и спектр., 35, 1167, 1973.

Поступило в Редакцию 2 апреля 1974 г.