

УДК 535.37+621.373 : 535 : 532.77 : 547.97

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ГЕНЕРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ ОКСАЗИНА-17

Студенов В. И., Смирнов В. С., Коростелев К. П.

Проведено экспериментальное исследование влияния природы растворителя на спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики оксазина-17 при лазерном и ламповом возбуждении. Показано, что сольватохромия и сольватофлуорохромия растворов указанного активатора определяется преимущественно влиянием межмолекулярных взаимодействий (ММВ) универсального неспецифического характера. С помощью метода функций универсальных ММВ установлено, что при электронном возбуждении молекулы оксазина-17 происходит заметное увеличение ее дипольного момента по отношению к дипольному моменту основного состояния. Проведено сопоставление пороговых и энергетических характеристик генераций спиртовых растворов оксазина-17 и родамина 6Ж для различных длительностей ламповой накачки. Показано, что при значительных длительностях возбуждающей радиации (~50 мкс) порог генерации спиртового раствора оксазина-17 становится меньше порога генерации спиртового раствора родамина 6Ж.

В последнее время оксазиновые красители находят все более широкое применение в качестве объектов всестороннего спектроскопического исследования. Это связано в значительной мере с тем обстоятельством, что растворы красителей данного класса, как известно [1, 2], являются эффективными лазерными средами в красной области спектра, и знание их спектроскопических характеристик позволяет оптимизировать указанные системы. При этом основное внимание в опубликованных работах уделяется исследованию физико-химических аспектов фотостабильности спиртовых растворов оксазиновых красителей [3, 4], изучению люминесцентно-генерационных свойств и структурной организации указанных красителей в полимерных матрицах [5, 6], повышению эффективности генерации [7], а также исследованию наведенного триплет-триплетного и синглет-синглетного поглощения этанольных растворов оксазиновых красителей [8]. В то же время в этих работах совершенно не затронуты вопросы, связанные с ролью растворителя, его состава и температуры в формировании спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик растворов указанных активаторов. Целью настоящей работы явилось исследование влияния среды на спектры поглощения, люминесценции и генерации растворов одного из красителей оксазинового класса (оксазин-17), который, как известно, [2], относится к числу самых стабильных генерирующих красителей. К несомненным достоинствам оксазина-17 следует также отнести его высокую растворимость в большинстве органических растворителей без образования ассоциатов вплоть до содержания растворенного вещества $\sim 10^{-3}$ м/л, что позволяет использовать данный краситель при больших концентрациях в активных лазерных средах [6].

В настоящей работе использовался оксазин-17 марки ДКЭ, а применяемые растворители были очищены и обезвожены по известным методикам. Спектры поглощения растворов оксазина-17 измерялись на спектрофотометре СФ-8, люминесцентные характеристики исследовались с помощью спектрофлуориметра, созданного на базе ДФС-12. Генерационные характеристики растворов оксазина-17 изучались как при лазерном, так и при ламповом возбуждении. Лазерная накачка осуществлялась излучением второй гармоники ($\lambda=532$ нм) серийного лазера ЛТИПЧ-6 в поперечном варианте возбуждения при исполь-

Таблица 1

Спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики растворов оксазина-17 при комнатной температуре в индивидуальных растворителях

№ п. п.	Растворитель	$\nu_{\max}^a$, см ⁻¹	$\Delta\nu_{1/2}^a$, см ⁻¹	$\nu_{\max}^f$, см ⁻¹	$\Delta\nu_{1/2}^f$, см ⁻¹	Накачка		
						лазерная	ламповая	
						$\nu_{\max}^{\text{ген}}$, см ⁻¹	$\nu_{\max}^{\text{ген}}$, см ⁻¹	порог, Дж
1	н-гептан	{ 21550 20500 19550 }	{ 3000 }	{ 18850 17550 16350 }	{ 2500 }	—	—	—
2	н-гексан	{ 21550 20500 19550 }	{ 3000 }	{ 18850 17600 16350 }	{ 2500 }	—	—	—
3	н-декан	{ 21400 20350 19350 }	{ 3000 }	{ 18750 17500 16250 }	{ 2500 }	16100	—	—
4	декалин	{ 21300 20250 19250 }	{ 2950 }	{ 18650 17350 16000 }	{ 2500 }	16100	—	—
5	гептен-1	{ 21400 20350 19350 }	{ 3000 }	{ 18450 17350 16100 }	{ 2600 }	{ 17000 16100 }	—	—
6	четырёххлористый углерод	{ 21050 20000 19050 }	{ 3100 }	{ 18000 16900 15700 }	{ 2500 }	16600	—	—
7	о-ксилол	19000	3000	17350	2600	16350	—	—
8	толуол	19300	2950	17300	2600	16350	—	—
9	бензол	19150	3000	17250	2400	16400	—	—
10	диоксан	19230	3100	16850	2400	16400	16000	53
11	тетрагидрофуран	18870	3100	16750	2300	16500	16100	—
12	этилацетат	19050	3100	16700	2300	16500	15950	61
13	дибутилфталат	18550	3000	16450	2200	16250	15500	90
14	ацетонитрил	18600	3000	16450	2200	16000	15430	75
15	н-бутанол	18180	3000	15650	1800	15500	14900	—
16	этанол	18000	3050	15650	1800	15500	14840	53
17	диметилформамид	18200	2950	15600	1750	15700	—	—
18	вода + 2 вес.% ПАВ *	17240	2950	15350	1600	15200	—	—
19	формамид	17450	3000	15300	1650	15200	—	—
20	уксусная кислота	17760	3100	15250	1850	15100	—	—
21	глицерин	17150	2850	15100	1600	14900	—	—
22	этиленгликоль	17250	3000	15100	1700	15000	—	—
23	муравьиная кислота	15700	2650	14650	1850	—	—	—

Примечание. Для растворов 1—6 приведены частоты электронно-колебательных переходов (см. текст); * додецилсульфат натрия.

зовании кюветы-резонатора длиной 13 мм с расположенными на торцах кюветы диэлектрическими зеркалами, коэффициенты отражения которых в области генерации исследуемых растворов были $R_1=R_2=99\%$. Регистрация спектров генерации проводилась с помощью модернизированного спектрографа ИСП-51. Ламповый вариант накачки производился в биэллиптическом осветителе излучением двух ламп ИФП-1200 при длительности импульса накачки $10 \div 15$ мкс. Использовалась стеклянная кювета $\varnothing 4.7$ мм и длиной 120 мм с диэлектрическими зеркалами $R_1=R_2=99\%$, расположенными на торцах кюветы. Концентрация оксазина-17 составляла $5 \cdot 10^{16}$ см⁻³.

Обратимся к рассмотрению полученных в настоящей работе экспериментальных материалов. Спектры поглощения и флуоресценции оксазина-17 в трех индивидуальных растворителях разной полярности представлены на рис. 1. В табл. 1 приведены основные спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики растворов оксазина-17 в широком наборе растворителей различной химической природы. Как видно из приведенных данных, спектры

поглощения и флуоресценции оксазина-17 в неполярных растворителях типа н-гексана или декалина имеют четко выраженную структуру, которая по мере перехода к более полярным растворителям размывается. Структурный характер спектра может быть объяснен наличием у красителя стереоизомеров, однако неизменность формы и положения спектра излучения оксазина-17 в неполярных растворителях при стоковском и антистоксовском возбуждении для различных температур от $+20$ до -77°C , а также практически одинаковое спектральное расстояние между максимумами структуры в спектрах поглощения и излучения указывает на ее колебательную природу. В пользу этого свиде-

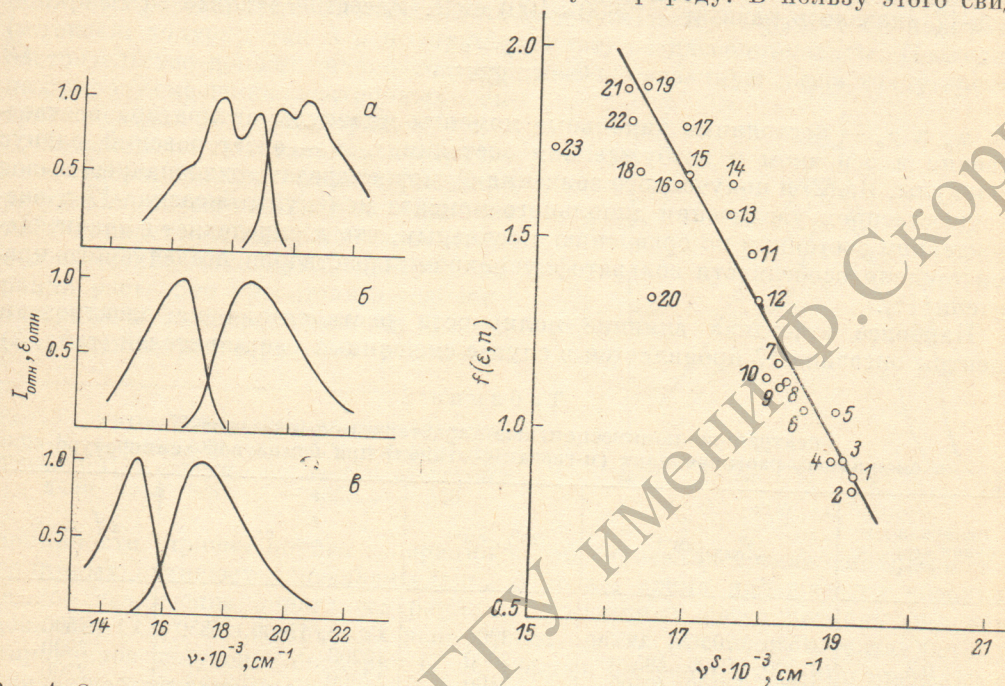


Рис. 1. Спектры поглощения (справа) и флуоресценции (слева) растворов оксазина-17 в различных растворителях при 293 К.

Обозначение растворителей: а — н-гексан, б — дибутилфталат, в — глицерин.

Рис. 2. Зависимость смещения частоты ν^S в спектрах растворов оксазина-17 от функции универсального взаимодействия при $p^S=2.5$.

Значение p^S выбиралось в соответствии с [9] из условия лучшей линейности исследуемой зависимости. Расшифровку растворителей см. в табл. 1.

тельству и усилению структурности спектра при понижении температуры раствора оксазина-17 в н-гексане.

При переходе к более полярным растворителям наряду с размытием структуры происходит также существенное длинноволновое смещение максимумов спектров поглощения флуоресценции оксазина-17, что указывает на преимущественно неспецифическую природу межмолекулярных сил, определяющих сдвиги электронных спектров исследуемого активатора. Нами была предпринята попытка количественно описать влияние межмолекулярных взаимодействий на положение электронных спектров поглощения и флуоресценции растворов оксазина-17, используя для этой цели метод функций универсального взаимодействия [9].

Согласно [9], смещение частоты ν^S раствора относительно газовой фазы, обусловленное влиянием универсальных межмолекулярных взаимодействий, описывается выражением

$$hc\Delta\nu^S = C_2 \left[\frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} + p^S \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] = C_2 f(\epsilon, n), \quad (1)$$

где ϵ и n — статическая диэлектрическая постоянная и показатель преломления растворителя, ν^S — полусумма частот максимумов полос поглощения и

флуоресценции, C_2 и p^s — параметры теории, определяемые рядом характеристик молекулы активатора, $f(\varepsilon, n)$ — функция универсального взаимодействия.

Результаты обработки с помощью (1) экспериментальных данных, относящихся к растворам оксазина-17 (табл. 1), приведены на рис. 2. Как видно из рис. 2, несмотря на некоторый разброс точек, большинство из них группируется вдоль общей прямой, что позволяет надежно установить ход изучаемой зависимости. Из наклона прямой при использовании метода наименьших квадратов проведено вычисление значения параметра C_2 , которое для оксазина-17 оказалось равным $-(2900 \pm 100) \text{ см}^{-1}$. Известно [9], что

$$C_2 = \frac{\mu_g^2 - \mu_e^2}{hcr^3}, \quad (2)$$

где μ_g и μ_e — постоянные дипольные моменты молекулы активатора соответственно в основном и возбужденном состояниях, r — онзагеровский радиус молекулы. Из (2) и полученного значения C_2 можно сделать однозначный вывод о существенном увеличении дипольного момента молекулы оксазина-17 в возбужденном состоянии по сравнению с основным, что и определяет в значительной степени особенности сольватфлуорохромии растворов исследуемого красителя [9].

Наиболее отчетливо влияние полярности растворителя на электронные спектры оксазина-17 проявляется в случае смешанных растворителей (табл. 2).

Таблица 2
Спектрально-люминесцентные характеристики оксазина-17
в смешанных растворителях (н-гексан + этанол) при комнатной температуре

Величина добавки этанола в об%	$\nu_{\text{max}}^a, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2}^a, \text{ см}^{-1}$	$\nu_{\text{max}}^f, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2}^f, \text{ см}^{-1}$
0	21550, 20500, 19550	3000	18850, 17600, 16350	2500
0.4	21500, 20400, 19500	3000	17200	2900
0.75	21500, 20400, 19500	3100	17000	2700
1.87	19600	3250	16250	2550
3.75	19450	3250	16150	2500
7.5	19350	3300	15950	2250
11.2	19150	3250	15800	2150
100	18000	3050	15650	1650

Как видно из табл. 2, при некоторых добавках полярной компоненты (спирта) наблюдается сохранение колебательной структуры в спектрах поглощения, тогда как спектр люминесценции в этих условиях уже размыт и смещен в длинноволновую сторону по отношению к спектру в неполярном растворителе (н-гексане). Проведенное исследование влияния длины волны возбуждения в стоксовской и антистоксовской областях спектра показало, что, начиная с определенных температур ($T < 0^\circ\text{C}$) наблюдается зависимость положения максимума спектра флуоресценции смешанных растворов оксазина-17 от условий возбуждения. Как видно из рис. 3, при переходе от стоксовского ($\lambda = 436 \text{ нм}$) к антистоксовскому ($\lambda = 546 \text{ нм}$) возбуждению наблюдается как длинноволновое смещение максимума спектра флуоресценции $\Delta\nu^f$, так и размытие спектра. Следует отметить, что величина смещения $\Delta\nu^f$ и изменение формы спектра при вариации области возбуждения зависят не только от температуры раствора, но и от концентрации полярной добавки [10].

Полученные результаты спектроскопического исследования смешанных растворов оксазина-17 свидетельствуют о преимущественной (селективной) сольватации активатора молекулами спирта в возбужденном состоянии. Последнее определяется увеличением дипольного момента молекулы красителя при возбуждении, что хорошо согласуется с результатами, полученными выше для растворов оксазина-17 в индивидуальных растворителях.

Таким образом, анализ спектрально-люминесцентных характеристик оксазина-17 в индивидуальных и смешанных растворителях отчетливо указывает на преимущественную роль универсальных межмолекулярных взаимодействий в смещении электронных спектров указанного красителя, хотя в некоторых растворителях (таких, как уксусная и муравьиная кислоты, ацетонитрил) проявляются и специфические взаимодействия. О наличии таких взаимодействий можно судить по отклонению экспериментальных точек от прямой, описывающей универсальное влияние среды (рис. 2).

Исследование электропроводности растворов оксазина-17 в неполярных и полярных растворителях показало, что молекулы активатора как в неполярных (н-гексан, толуол), так и в полярных (спирт) не диссоциированы. Последнее обстоятельство дополнительно подтверждает высказанную выше точку зрения на природу смещения электронных спектров оксазина-17 в растворах.

В заключение остановимся коротко на генерационных характеристиках растворов оксазина-17. Как видно из табл. 1, имеет место довольно значительное смещение максимума спектра генерации растворов красителя в условиях лазерной и ламповой накачки при использовании растворителей различной

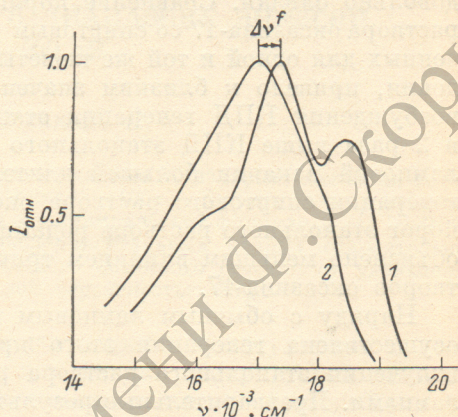


Рис. 3. Спектры флуоресценции раствора оксазина-17 в н-гексане + 0.5 об. % этанола при $T = -43^\circ\text{C}$ и возбуждении светом различных длин волн (нм): 1 — 436, 2 — 546.

полярности, причем пороги генерации в растворителях средней полярности и полярных отличаются незначительно. В то же время наблюдается довольно резкое увеличение порога генерации в неполярных растворителях (н-декан, декалин, CCl_4), а в некоторых неполярных средах (н-гексан, н-гептан) стимулированное излучение оксазина-17 не удалось получить даже при предельных для нашей установки мощностях лазерной накачки (во всех использованных неполярных растворителях при ламповом возбуждении оксазин-17 не генерирует), тогда как для спиртового раствора оксазина-17 обеспечивалось 150-кратное превышение порогового уровня возбуждения. Не вдаваясь в детальное рассмотрение этого факта, следует отметить, что причиной такого явления может быть переход от двухуровневой (неполярные растворители) к четырехуровневой (полярные растворители) схеме расположения электронных состояний молекул активатора в растворе, что, согласно [11], благоприятно сказывается на генерации стимулированного излучения такого рода системами. Другая причина высокого порога генерации оксазина-17 в неполярных растворителях может быть связана с перекрытием спектра усиления данной системы со спектром наведенного синглет-синглетного поглощения $S_1^* \rightarrow S_n^*$. По нашему мнению, наведенное синглет-синглетное поглощение в случае лазерной накачки оказывает существенное влияние на пороговые и спектральные характеристики растворов оксазина-17 в неполярных и слабополярных растворителях. Действительно, поскольку незначительное различие в значениях квантовых выходов свечения, сечений поглощения и времени жизни оксазина-17 в растворителях различной полярности не может объяснить столь резкого возрастания пороговой интенсивности накачки при уменьшении полярности растворителя, то в этом случае поглощение $S_1^* \rightarrow S_n^*$ вносит основной вклад в потери. К сожалению, в настоящее время отсутствуют данные о спектрах $S_1^* \rightarrow S_n^*$ оксазина-17 в различных растворителях за исключением этанольного раствора [8], но учитывая, что даже для таких сольватофлуорохромных объектов, как производные фталимида, спектры $S_1^* \rightarrow S_n^*$ поглощения от растворителя зависят слабо [12], можно допустить, что и для растворов оксазина-17 зависимость $S_1^* \rightarrow S_n^*$ от растворителя также незначительна. Тогда коротковолновое смещение спектра излучения оксазина-17 в неполярных растворителях относительно спектра

в этаноле может привести к указанному выше перекрытию и, следовательно, к увеличению пороговой интенсивности накачки.

Введение в неполярный растворитель даже весьма малого количества полярного растворителя (например, 0.4 об% этанола в н-гексан) приводит к появлению довольно эффективной генерации оксазина-17. Аналогичное влияние добавки полярного компонента в неполярный на пороговую интенсивность накачки наблюдалось в [13, 14] для смешанных растворов производных фталимида, которые можно считать модельными объектами при исследовании влияния межмолекулярных взаимодействий на электронные спектры растворов [9].

При ламповом возбуждении так же, как и при лазерном, наблюдается зависимость положения спектра генерации оксазина-17 от природы растворителя, причем, как видно из табл. 1, пороги генерации для различных растворителей довольно близки. Сравнение пороговых характеристик генерации спиртового раствора оксазина-17 со спиртовым раствором родамина 6Ж марки ДКЭ, полученных для одной и той же кюветы-резонатора и идентичных условий возбуждения, привело к близким значениям, однако при больших интенсивностях возбуждения КПД генерации этанольного раствора родамина 6Ж примерно в 2 раза выше КПД этанольного раствора оксазина-17. При использовании ламповой накачки большей длительности (~50 мкс по полуширине) порог генерации спиртового раствора оксазина-17 оказался существенно ниже, чем порог этанольного раствора родамина 6Ж, что, по всей видимости, может быть объяснено меньшим влиянием триплет-триплетного поглощения в случае растворов оксазина-17.

Наряду с обычным ламповым возбуждением растворов оксазина-17 была осуществлена генерация этого красителя под действием стимулированного излучения этанольного раствора родамина 6Ж, накачиваемого импульсными лампами. Предварительные результаты показали эффективность этого метода возбуждения. Более подробно на этом вопросе мы предполагаем остановиться в одной из следующих публикаций.

Авторы выражают признательность Н. Г. Бахшиеву за интерес к работе и полезное обсуждение результатов.

Литература

- [1] Лазеры на красителях / Под ред. Ф. П. Шефера. М.: Мир, 1976.
- [2] Basting D., Quw D., Schäfer F. P. Opt. Commun., 1976, v. 18, p. 260.
- [3] Кузнецова Н. А., Маринина Л. Е., Алексеева В. И., Лукьянец Е. А. ЖПС, 1978, т. 29, с. 315.
- [4] Кузнецова Н. А., Алексеева В. И., Каляя О. Л., Енговатов А. А., Лукьянец Е. А., Маринина Л. Е., Максакова Г. И. ЖПС, 1980, т. 32, с. 607.
- [5] Асаенко Н. А., Васильев Н. Н., Гореленко А. Я., Шкадаревич А. П. III Всесоюз. конф. «Лазеры на основе сложных органических соединений и их применение»: Тез. докл. Ужгород, 1980, с. 188.
- [6] Прищепов А. С., Перекалина З. Б., Сендер В. Р. ЖПС, 1981, т. 35, с. 257.
- [7] Рева М. Г., Акимов А. И., Денисов Л. К., Ужинов Б. М. ЖПС, 1981, т. 35, с. 975.
- [8] Асимов А. М., Гавриленко В. Н., Рубинов А. Н. ЖПС, 1981, т. 35, с. 791; 1982, т. 36, с. 583.
- [9] Бахшиев Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972.
- [10] Бахшиев Н. Г., Питерская И. В., Студенов В. И., Герасимов С. Ф. ДАН СССР, 1972, т. 207, с. 1308.
- [11] Бахшиев Н. Г., Студенов В. И. Опт. и спектр., 1972, т. 33, в. 1, с. 115.
- [12] Дасько А. Д., Пикулик Л. Г., Гладченко Л. Ф., Слапенин В. А. ЖПС, 1974, т. 20, с. 649.
- [13] Аристов А. В., Кузин В. А. Опт. и спектр., 1971, т. 30, в. 1, с. 148.
- [14] Студенов В. И., Питерская И. В., Бахшиев Н. Г. Опт. и спектр., 1975, т. 39, в. 2, с. 308.

Поступило в Редакцию 25 октября 1982 г.