

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ И
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГЕНЕРАЦИИ
РЯДА ПРОИЗВОДНЫХ КУМАРИНА

*М. И. Дзюбенко, Г. С. Водотыка,
В. В. Маслов и В. М. Никитченко*

Исследовано 15 генерирующих производных кумарина с заместителями различной электронной природы в положениях 3, 4, 5, 6 и 7 кумаринового кольца при возбуждении второй гармоникой рубинового лазера. Получено излучение этих соединений в неселективном резонаторе в области $410 \div 500$ нм при использовании различных растворителей и изменении их кислотности. Установлено, что наибольшей эффективностью обладает соединение, содержащее в положении 7 электронодонорный заместитель — диэтиламиногруппу.

В настоящее время хорошо известно, что соединения ряда кумарина являются весьма перспективными для целей квантовой электроники. Недавно на водных растворах некоторых веществ этого класса получена непрерывная генерация [1] при накачке излучением аргонового лазера, а на отдельных производных кумарина при возбуждении коаксиальной импульсной лампой специальной конструкции получена энергия более 10 дж при КПД генерации превышающем 1% в синей области спектра [2].

Тем не менее задача поиска более эффективных сред жидкостных лазеров остается весьма актуальной. С другой стороны, изучение спектроскопических и генерационных характеристик органических красителей, целенаправленный синтез которых имеет большие возможности, позволит, по-видимому, в дальнейшем установить вполне определенную зависимость между строением органических соединений, их оптическими и генерационными свойствами, что будет способствовать улучшению параметров лазеров данного типа.

В данной работе проведено исследование некоторых лазерных и спектроскопических характеристик производных кумарина с целью выяснения их относительной эффективности генерации. Основные результаты измерений приведены в таблице.

Возбуждение растворов производилось в прямоугольной кювете по поперечной схеме излучением второй гармоники рубинового лазера с модулированной добротностью. Мощность накачки не превышала 2 Мвт при длительности импульса ~ 40 нсек. Для увеличения плотности мощности накачки излучение второй гармоники фокусировалось цилиндрической линзой с $f=110$ мм. Резонатор жидкостного лазера был образован плоским диэлектрическим зеркалом с коэффициентом отражения не менее 95% в области $420 \div 500$ нм и плоскопараллельной стеклянной пластиной.

Спектры генерации регистрировались камерой УФ-90 с дифракционной решеткой, имеющей 1200 штр./мм. Измерение энергии импульсов накачки и генерации производилось фотоэлектрическим методом [3], приемниками излучения служили фотоэлементы типа ФЭК-09. Показания фотоэлектрического измерителя энергии накачки были прокалиброваны по измерителю энергии ИКТ-1М.

Название	$\lambda_{\text{эм}}^{\text{эм}}$, нм	$\epsilon_{\text{эм}} \cdot 10^{-3}$	$\lambda_{\text{эм}}^{\text{эм}}$, нм	$\varphi_{\text{отб.}}$	$\lambda_{\text{ср.}}^{\text{эм}}$, нм	$\epsilon(\lambda_{\text{ср.}})$	$E_{\text{п.}}$, МДж	$\gamma_{\text{отв.}}$
7-Амино-4-метил-кумарин	352	18.2	440	1.0	438	34	5.5	1.00
7-Амино-4-метил-3-этил-кумарин	356	25.3	440	0.72	438	3	7	0.50
7-Окси-4-метил-кумарин	365	20.0	455	1.6	453	< 0.5	5.5	0.60
7,5-Диокси-4-метил-кумарин	366	18.0	460	0.63	474	6	10	0.40
7-Окси-4-метил-3-этил-кумарин	370	11.5	460	1.4	458	< 0.5	4	0.68
7-Диэтиламино-4-метил-3-этил-кумарин	370	21.3	460	1.5	463	21	2	1.45
7-Ацетокси-4-метил-кумарин	375	20.1	450	1.2	457	< 0.5	6	0.66
7-Окси-кумарин	377	18.4	455	0.90	455	84	5	0.60
7-Окси-4-метил-3-фенил-кумарин	380	22.3	470	0.63	475	10	6	0.76
7-Ацетокси-4-метил-3-(α -нафтил)-кумарин	380	28.0	465	0.65	463	5	7	0.68
7,6-Диокси-4-метил-кумарин	385	16.8	465	0.35	471	10	48	0.005
6-Ацетил-5-окси-4-метил-кумарин	390	16.0	485	1.2	490	26	22	0.04
7-Ацетокси-3-фенил-кумарин	395	21.5	485	1.6	483	1	45	0.01
7-Окси-3-карбозтокси-кумарин	414	37.0	455	1.1	458	17	3.5	0.64
7-Метокси-3-карбозтокси-кумарин	414	36.5	450	1.1	459	20	13	0.24

Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре СФ-4А, а спектры люминесценции — на установке, состоящей из монохроматора от СФ-4 и ФЭУ-38. Люминесценция возбуждалась линией ртути $\lambda_{\text{возб.}} = 365$ нм. Относительный квантовый выход люминесценции определялся методом равного поглощения [4].

Нами было исследовано 15 генерирующих производных кумарина, содержащих заместители различной электронной природы в положениях 3, 4, 5, 6 и 7 кумаринового кольца. В качестве растворителей использовались метанол, этанол и в некоторых случаях вода. Для создания определенной pH среды применялись растворы едкого кали и серной кислоты заданной концентрации в соответствующем растворителе. Измерение параметров генерации производилось при концентрации веществ в растворе, близкой к оптимальному значению коэффициента поглощения на длине волны накачки ($k(\lambda_{\text{п}}) = 10 \div 15$ см $^{-1}$).

Исследуемые соединения содержат электронодонорные (ЭД) и электроакцепторные (ЭА) заместители, способные ионизироваться при изменении кислотности среды, поэтому их спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики сильно зависят от этого параметра. Используя различные растворители и изменяя их pH , нами была получена генерация в диапазоне 410–500 нм (рис. 1).

Как и следовало ожидать, производные, содержащие окси-группы в положениях 7 и 5 кумаринового кольца (см. 3, 4, 5, 8, 9, 11, 14 на рис. 1), генерировали наиболее эффективно в щелочной среде ($pH \sim 9$),¹ где интенсивность их люминесценции также максимальна. Это связано с тем, что указанные соединения в щелочной среде ионизируются с образованием фенолят ионов. Возникновение эффективного отрицательного заряда усиливает электронодонорность заместителя в положении 7 или 5 и облегчает взаимодействие в системе сопряжения с карбонильной группой. При этом у соединений, генерирующих в нейтральной среде, спектр генерации при увеличении концентрации щелочи в растворе (до $pH \sim 9$) смещается в длинноволновую область (рис. 1).

¹ Соединения 3, 4, 9 генерировали только при $pH \sim 9$.

Следует отметить, что производные 7, 10, 13 (рис. 1) генерировали только в щелочной среде. Наблюдаемый экспериментальный факт, вероятно, можно объяснить тем, что в щелочной среде происходит частичный гидролиз сложноэфирной группировки с образованием ионизированной формы (фенолят ионов).

Соединения, содержащие amino- и диэтиламино-группы (1, 2, 6 на рис. 1), эффективно генерируют в нейтральной среде.

На веществах 5, 6 и 11 (рис. 1) генерация была получена и в кислой среде ($C \leq 0.05$ н. H_2SO_4). При подкислении растворов этих производных

происходит bathochromное смещение спектра излучения, связанное, вероятно, с протонизацией диэтиламино-группы в соединении 6 и карбонильной группы [5] в соединениях 5 и 11. При этом, однако, уменьшается эффективность генерации и возрастает ее порог.

С точки зрения расширения диапазона перестройки генерации на одном соединении интерес представляет вещество 5. Генерация его подкисленного раствора достигается при такой концентрации кислоты, при которой имеется уже достаточное количество молекул с протонированными карбонильными группами в возбужденном состоянии, поэтому излучение происходит в полосе смещенной относительно спектра нейтрального состояния на величину $\sim 650 \text{ \AA}$ в случае этанольного раствора и $\sim 900 \text{ \AA}$ в случае метанольного (рис. 1). Зависимость спектра генерации этанольного раствора соединения 5 от концентрации серной кислоты приведена на рис. 2. Видно, что при концентрации 0.01 н. кислоты спектр излучения состоит из двух полос, что можно объяснить равновесием молекулярной и ионной форм соединения.

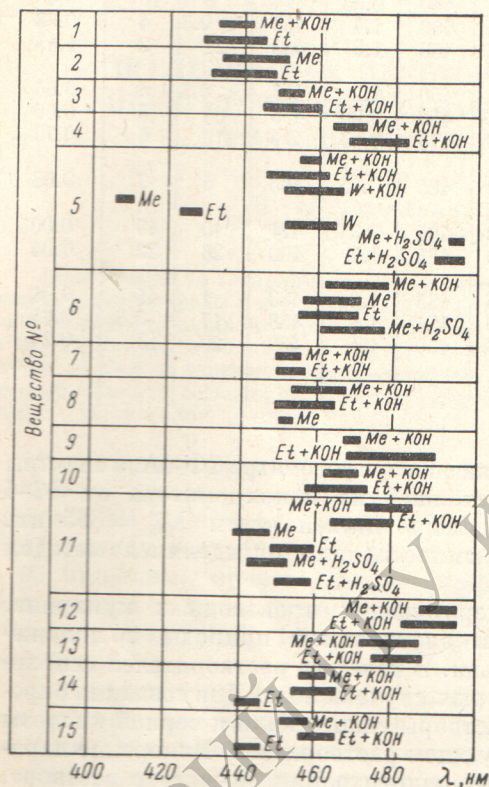


Рис. 1. Диаграмма спектров генерации производных кумарина в растворителях (Me — метанол, Et — этанол, W — вода) различной кислотности.

вещества 5 в растворе. При большей концентрации кислоты генерируется одна длинноволновая полоса ($\lambda_{\text{ср}}^n = 495 \text{ нм}$), связанная с протонированной формой молекулы. Однако при увеличении энергии накачки можно получить генерацию и в коротковолновой полосе ($\lambda_{\text{ср}}^n \approx 435 \text{ нм}$), что говорит о конкуренции между нейтральной и протонированной формами, причем порог генерации (при $C > 0.01$ н. H_2SO_4) для последней ниже.

При используемой нами мощности возбуждения не удалось достигнуть порога генерации ни нейтральной, ни кислой форм 4-метилумбелиферона (см. 3 на рис. 1), на растворах различной кислотности которого при накачке моноимпульсом азотного лазера [5] была осуществлена перестройка от 3850 до 5740 \AA . Полученные же результаты для 7-окси-4-метил-3-этилкумарина (см. 5 на рис. 1), говорят о перспективности его использования для широкодиапазонной перестройки в селективном резонаторе.

Для выяснения влияния различных заместителей на генерацию исследуемых производных кумарина для каждого из них была измерена зависимость относительной энергии генерации от энергии возбуждения в одном и том же резонаторе. Таким образом, были получены абсолютные значения

пороговой энергии накачки (E_n) и относительная эффективность генерации ($\gamma^{отн.}$) при фиксированной энергии накачки ($E_n = 50$ мдж) для всех соединений относительно 7-амино-4-метил-кумарина. Основные спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики этанольных растворов² производных кумарина приведены в таблице. Вещества расположены в порядке увеличения длины волны (λ_m^l) максимума их молярного коэффициента экстинкции (ϵ_m). Средняя длина волны генерации ($\lambda_{ср.}^g$) для большей части соединений в пределах погрешности измерения максимума (λ_m^l) люминесценции — ± 5 нм — совпадает с ним.

Сравнивая энергетические характеристики производных кумарина, можно отметить, что наибольшей эффективностью обладают вещества 6 и 1, у которых в положении 7 находятся наиболее сильные ЭД заместители — диэтиламино- и амино-группы соответственно. Производные, содержащие в положении 7 окси- или ацетокси-группы, а в положении 4 — метильную, занимают промежуточное положение по эффективности вещества (9, 10, 5, 7, 14, 8, 3, 4). Малый коэффициент преобразования имеют соединения, у которых отсутствуют ЭД заместители в положениях 7 или 4 (15, 12, 13) или имеются ЭД заместители в положениях 5 или 6 (11, 12).

Из приведенных в таблице данных видно, что простая корреляция между относительными квантовым выходом ($\varphi^{отн.}$) и эффективностью ($\gamma^{отн.}$), а также порогом генерации для всего ряда соединений отсутствует. Это связано с тем, что и порог, и эффективность в сильной мере зависят от внутренних потерь в растворе, которые определяются перепоглощением излучения генерации как с основного, так и с возбужденных состояний. Как показали измерения коэффициента экстинкции исследуемых производных с основного состояния на длине волны их генерации ($\epsilon(\lambda_{ср.}^g)$), этот параметр также не является определяющим. Поэтому для дальнейшего выяснения влияния структурных изменений на генерацию производных кумарина необходимо исследование характеристик возбужденных состояний, и в первую очередь — триплетных.

Литература

- [1] S. A. Tuccio, K. H. Drexhage, G. A. Reynolds. *Opt. Comm.*, 7, 248, 1973.
- [2] М. И. Дзюбенко, И. Г. Науменко, В. П. Пелипенко, С. Е. Солдатенко. *Письма в ЖЭТФ*, 18, 43, 1973.
- [3] М. И. Дзюбенко, А. М. Коробов, В. В. Маслов, И. Г. Науменко. *Квантовая электроника*, вып. 6. Изд. «Наукова думка», Киев, 1972.
- [4] А. С. Черкасов. *ЖФХ*, 29, 2209, 1955.
- [5] C. V. Shank, A. Dienes, A. M. Trozzolo, J. A. Myer. *Appl. Phys. Lett.*, 16, 405, 1970.

Поступило в Редакцию 19 февраля 1974 г.

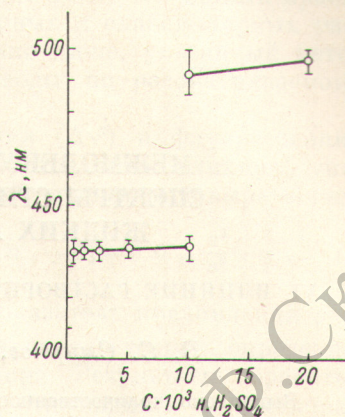


Рис. 2. Зависимость спектра генерации этанольного раствора 7-окси-4-метил-3-этилкумарина от концентрации серной кислоты при постоянной энергии возбуждения.

² Для всех соединений, за исключением 1, 2, 6, для которых растворителем был нейтральный этанол, кислотность раствора была одинаковой и равной $pH \sim 9$.