

В.В. Грузинский, М.А. Сенюк, И.Н. Козлов, А. И. Головатый, Нейра Буэно Оскар Леон

ОСОБЕННОСТИ ГЕНЕРАЦИИ ИЗЛУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ЦЕПОЧНОГО СТРОЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИМИ ДИМЕТИЛАМИНОГРУППУ

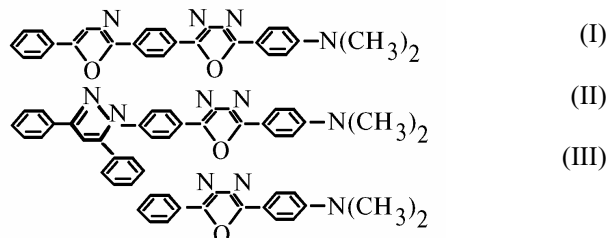
Обнаружено anomalно большое смещение ($\Delta\lambda \sim 100\text{--}150$ нм) спектров флуоресценции и генерации соединения, содержащих диметиламиногруппу, при переходе от толуольного раствора к спиртовому. Установлено, что в спиртах образуются комплексы с переносом заряда между возбужденными молекулами соединений, содержащими $N(CH_3)_2$ группу, и полярными молекулами растворителя. Показано, что bathochromное смещение полосы генерации по сравнению с положением полосы флуоресценции обусловлено интенсивным $S_1 - S_n$ - поглощением в области максимума полосы флуоресценции. Обнаруженный эффект позволяет создать жидкостной лазер с активной средой на одном соединении, работающий в широком спектральном диапазоне (фиолетовая и желтая области спектра).

Как известно, хорошими флуоресцентными [1, 2] и генерационными [3] свойствами обладают органические соединения, низшими возбужденными состояниями которых являются триплетный и синглетный уровни π, π^* - типа. Для спектров флуоресценции и генерации таких соединений наблюдается bathochromное смещение при переходе от неполярного растворителя к полярному, величина которого для различных соединений варьируется от единиц до десятков нанометров [4]. Величина смещений существенно возрастает для соединений, в состав молекул которых входят сильные донорные и акцепторные группы.

Исследование спектрального положения полосы генерации *n*-ди-метиламино-2,5-дифенилоксиадиазола-1,-3,-4 (PPD- $N(CH_3)_2$) в различных растворителях показало, что величина смещения полосы при переходе от циклических углеводородов к спиртам anomalно велика. Так, в циклогексане длина волны максимума спектра генерации составляет 375 нм, в то время как в этаноле максимум полосы генерации приходится на 540 нм [5]. Проведенный детальный анализ литературных данных не позволил обнаружить другого генерирующего соединения со столь большой величиной сдвига полосы генерации.

В настоящей статье представлены результаты исследований спектрально-люминесцентных и генерационных свойств органических соединений, содержащих в качестве фрагмента *n*-диметиламино-2,5-дифенилоксиадиазол-1,-3,-4, и выясняется природа anomalно большого смещения полосы генерации PPD- $N(CH_3)_2$ из фиолетовой в зеленую область спектра.

Структурные формулы исследуемых соединений, имеют вид



Для намерения спектров поглощения использовался спектрофотометр «Specord M 40». Спектральные и поляризационные характеристики флуоресценции исследуемых соединений измерялись на спектрометре СДЛ-2. Длительность флуоресценции определялась с помощью импульсного флуориметра PRA-300.

Исследование генерационных характеристик проводилось по поперечной схеме с использованием в качестве источника накачки импульсного азотного лазера АЛ-202. Длина волны из-

лучения азотного лазера ($\lambda = 337$ нм) близка к длинам волн, соответствующим максимумам длинноволновых полос поглощения исследуемых соединений. Спектры генерации регистрировались с помощью спектрографа ИСП-30. Измерение мощности лазерного излучения проводилось с помощью измерителя средней мощности и энергии лазерного излучения ИМО-2Н.

Спектры поглощения и флуоресценции соединений I–III в толуоле и этиловом спирте приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1, спектры поглощения данных соединений испытывают небольшое bathochromное смещение при переходе от толуольных растворов к этанольным. Из сравнения спектрального положения полос поглощения соединений I и III (PPD-N(CH₃)₂) следует, что увеличение обобщенной π -системы молекулы и приводит к bathochromному сдвигу полосы поглощения в используемых растворителях. Однако для соединений II и III, имеющих разную длину молекул, наблюдаются близкие значения длин волн, соответствующие максимумам полос поглощения (рис. 1, таблица). В [6] этот факт интерпретируется преимущественной локализацией электронного перехода, ответственного за длинноволновую полосу поглощения соединения II, на *n*-диметиламино-2,5-дифенилоксидазольном фрагменте молекулы.

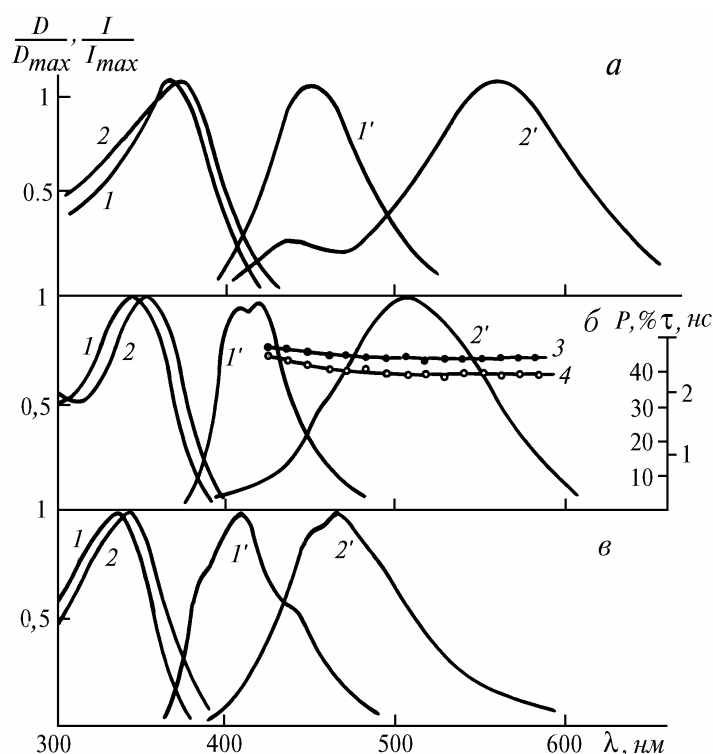


Рис. 1. Спектры поглощения (1, 2), флуоресценции (1', 2'), поляризационные спектры флуоресценции (3) и спектральная зависимость длительности флуоресценции (4) соединений I (а), II (б) и III (в) в толуоле (1, 1') и этаноле (2, 2'). D – оптическая плотность, I – интенсивность флуоресценции в отн. ед.

Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства исследуемых соединений

Соединения	Растворитель	$\lambda_{max}^{погл}$, нм	$\lambda_{max}^{фл}$, нм	γ	$\lambda_{max}^{ген}$, нм	$\Delta\lambda$, нм
I	толуол	368	448	0,58	452	12
	этанол	368	565	10^{-3}	–	–
II	толуол	346	417	0,61	422	8
	этанол	351	505	0,41	568	9
III	толуол	338	405	0,82	579	13
	этанол	341	462	0,40	405	10

В отличие от спектров поглощения спектры флуоресценции исследуемых соединений испытывают значительное bathochromное смещение при переходе от толуола к этиловому

спирту. Как следует из таблицы, минимальная величина смещения спектра флуоресценции составляет $\Delta\lambda = 57$ нм для соединения III, а максимальная – $\Delta\lambda = 117$ нм для соединения I.

Из рис. 1, а видно, что в спектре флуоресценции соединения I проявляются две полосы. В работе [6] показано, что коротковолновая полоса обусловлена свечением мономерной формы молекул соединения I, а длинноволновая – свечением комплексов с переносом заряда, которые образуют в возбужденном состоянии молекулы исследуемого вещества с молекулами растворителя.

Исследование большого числа органических соединений, проведенное с помощью методов пикосекундной спектроскопии, показало [7], что наличие в составе молекул электронодонорных или электроноакцепторных групп приводит к образованию при комнатной температуре комплексов молекул активатора с одной или несколькими молекулами спирта. Наиболее эффективное комплексообразование наблюдается в температурном интервале 0–30°C, что соответствует условиям нашего эксперимента.

Для соединений II и III характерны высокие значения квантового выхода флуоресценции и наличие только одной полосы испускания. Однако аномально большой сдвиг полосы испускания соединений II и III при переходе от толуольного раствора к этанольному при практически неизменном положении спектра поглощения свидетельствует об общности природы полос флуоресценции трех исследуемых соединений, содержащих диметиламиногруппу.

Для идентификации принадлежности полосы флуоресценции соединения II одному или нескольким центрам свечения были изучены зависимости степени поляризации и длительности флуоресценции от длины волны регистрации. Постоянство степени поляризации флуоресценции по полосе испускания соединения II в этанольном растворе при $T = 173^\circ\text{K}$ (рис. 1, б, кривая 3) позволяет сделать вывод о принадлежности этой полосы одному центру свечения. Подтверждением этому служат практически одинаковые значения длительности возбужденного состояния, измеренные при регистрации в различных спектральных областях полосы испускания (рис. 1, б, кривая 4).

На рис. 2 приведены спектры флуоресценции соединения II в этаноле при комнатной температуре в зависимости от концентрации добавляемой в раствор серной кислоты. Как видно из рис. 2, добавление в раствор небольшого количества H_2SO_4 приводит к тушению флуоресценции соединения II вследствие блокирования ионами кислоты процесса переноса заряда в системе примесная молекула – молекула растворителя. При концентрации кислоты $C = 0,05$ моль/л флуоресценция комплексов является практически потушенной и в спектре испускания соединения II проявляется максимум при 435 нм, характерный для флуоресценции мономерной формы молекул данного соединения (рис. 2, кривая 4).

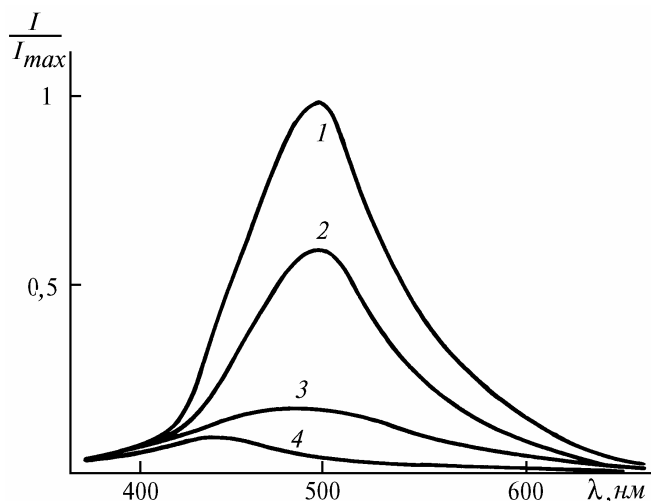


Рис. 2. Спектры флуоресценции соединения II в этаноле в зависимости от концентрации добавки серной кислоты: $C = 0$ моль/л (1), 0,001 моль/л (2), 0,03 моль/л (3) и 0,05 моль/л (4)

Соединение I генерирует излучение на мономерной форме молекул в толуоле и диоксане. Генерацию излучения на комплексах, образующихся в этаноле, для данного соединения

обнаружить не удалось, что может быть связано с большой вероятностью безызлучательной дезактивации уровня S_1 .

Соединения II и III обладают интенсивной генерацией в толуоле, диоксане и этиловом спирте при накачке излучением импульсного азотного лазера. В толуоле максимумы спектров флуоресценции и генерации соединения III расположены при 405 нм, в то время как в этаноле максимум спектра генерации батохромно смещен на $\Delta\lambda = 80$ нм по сравнению с положением максимума спектра флуоресценции. Аналогичные закономерности проявляются и в спектральном положении полос генерации и флуоресценции соединения II. Как следует из таблицы, максимум полосы генерации соединения II сдвинут в этаноле на $\Delta\lambda = 75$ нм в длинноволновую область по сравнению с максимумом спектра флуоресценции, хотя в толуоле они имеют близкие значения длин волн.

С целью выяснения природы длинноволнового смещения полосы генерации были исследованы спектры наведенного $S_1 - S_n$ – поглощения и проведена оценка влияния триплет-триплетного поглощения на генерацию излучения соединения II в толуоле и этиловом спирте. Константы скорости интеркомбинационного перехода k_{st} , рассчитанные по формулам [8], дают для данного соединения значения $k_{st} = 10 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ в толуоле и $k_{st} = 21 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ в этаноле. Так как длительность возбуждающего импульса азотного лазера равна $\Delta t = 2.5 \cdot 10^{-9} \text{ с}$, то можно утверждать, что триплет-триплетное поглощение не будет оказывать определяющего влияния на спектральное положение и параметры генерации соединения II в использованных растворителях.

На рис. 3 представлены спектры $S_1 - S_n$ – поглощения соединения II, измеренные в толуоле и этаноле при различных длительностях задержки зондирующего излучения (Δt).

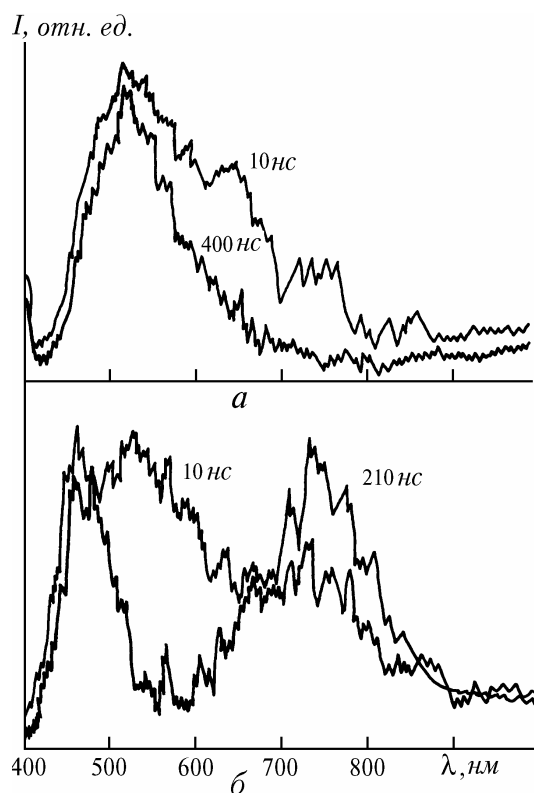


Рис. 3. Спектры $S_1 - S_n$ – поглощения соединения II в толуоле (а) и этиловом спирте (б)

Как видно из рис. 3, спектры наведенного синглет-синглетного поглощения из первого возбужденного состояния остаются практически неизменными в широком временном интервале задержек зондирующего излучения 10—400 нс, что свидетельствует о стабильности центров, генерирующих излучение в толуоле. Минимум спектров $S_1 - S_n$ – поглощения в то-

луоле для соединения II расположен при 425 нм, что соответствует длине волны максимума спектра генерации толуольного раствора данного соединения.

Проведенные измерения спектров наведенного поглощения из первого возбужденного состояния соединения II в этаноле показали, что они претерпевают существенные изменения в зависимости от длительности задержки зондирующего излучения. Как видно из рис. 3, б, при $\Delta\tau = 10$ нс во всей спектральной области, соответствующей полосе испускания, наблюдается интенсивное $S_1 - S_n$ – поглощение. Однако при $\Delta\tau = 210$ нс в спектре синглет-синглетного поглощения появляется провал с минимумом в области 575—580 нм. Дальнейшее увеличение длительности задержки не приводит к изменению формы спектров наведенного поглощения. Соответствие длины волны минимума спектра $S_1 - S_n$ – поглощения этанольного раствора соединения II длине волны максимума полосы генерации по сравнению с положением полосы испускания объясняется существенным $S_1 - S_n$ поглощением в области максимума спектра флуоресценции.

Так как генерация исследуемых соединений в спиртах обусловлена комплексами, то представляло интерес оценить время, в течение которого между примесными молекулами и молекулами растворителя возникает комплекс с переносом заряда. Информацию об этом процессе можно получить из исследования кинетики изменения оптической плотности $S_1 - S_n$ – поглощения при зондировании светом с длиной волны, попадающей в область полосы генерации. На рис. 4 представлена зависимость оптической плотности наведенного синглет-синглетного поглощения от времени задержки зондирующего излучения при длине волны $\lambda = 574$ нм. Автоматическая обработка полученных результатов показывает, что характерное время образования комплексов соединения II в этаноле составляет 30 нс.

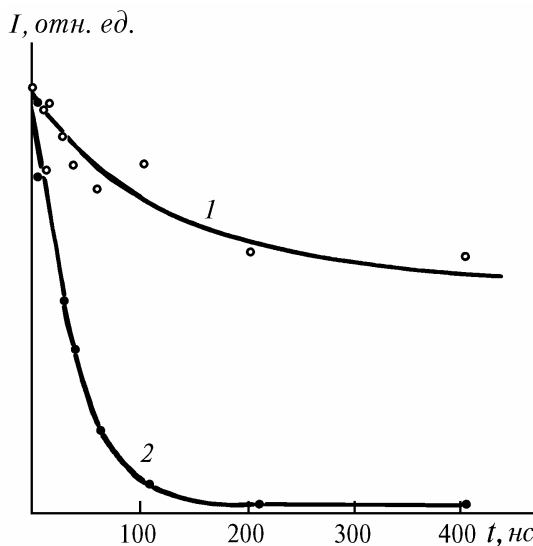


Рис. 4. Кинетика изменения интенсивности $S_1 - S_n$ – поглощения для различных длин волн зондирующего излучения: $\lambda = 740$ нм (1), 574 нм (2)

Таким образом, использование в работе различных методик позволило установить природу флуоресценции соединений, содержащих в качестве фрагмента *n*-диметиламино-2,5-дифенилоксадиазола-1,-3,-4, в этаноле и объяснить причину длинноволнового сдвига спектра генерации по отношению к спектру флуоресценции. Наличие интенсивной генерации соединений II и III в толуоле и этаноле может привести к созданию лазеров, генерирующих излучение на одном соединении в различных спектральных областях (фиолетовая и желтая области спектра).

Авторы выражают глубокую признательность Г.Б. Толсторожеву и С.А. Тихомирову за помощь в измерении спектров наведенного синглет-синглетного поглощения.

1. Нурмухаметов Р.Н., Плотников В.Г., Шигорин Д.Н. //Ж. физ. химии. 1966. Т. 40. С. 1154 – 1157.

2. Грузинский В.В., Данилова В.И., Копылова Т.Н., Майер В.Г., Шалаев В.К. //Квантовая электроника. 1981. Т. 8. № 8. С. 1702–1707.
3. Борисевич Н.А., Грузинский В.В. //Квантовая электроника и лазерная спектроскопия. Минск. 1971. С. 81–119.
4. Нурмухаметов Р.Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М.: Химия, 1971. 215 с.
5. Грузинский В.В. Таблицы активных сред ОКГ на многоатомных молекулах. Минск. 1977 (Препринт /Ин-т физики АН БССР, № 133}.
6. Грузинский В.В., Сеньюк М.А., Нейра Буэно Оскар Леон, Афанасиади Л.Ш. //ЖПС. 1991. Т. 54. № 4. С. 600–604.
7. Бушук Б.А. Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Минск, 1992.
8. Грузинский В.В., Станева Т.Г. //ЖПС. 1978. Т. 29. № 4. С. 614–620.

Белгосуниверситет,
Минск

Поступила в редакцию
6 января 1993 г.

V.V. Gruzinskii, M.A. Senyuk, I.N. Kozlov, A.I. Golovaty, Neira Bueno Oscar Leon. **Peculiar Features of the Laser Emissions in Organic Compounds of the Chain Structure Containing Dimethylamine Group.**

An anomalously large shift ($\Delta\lambda \sim 100$ to 150 nm) of the fluorescence and generation spectra of the compounds, containing dimethylamine group dissolved in toluene and alcohol was discovered. It was revealed that, in alcohols there takes place generation of complexes possessing the charge transfer between the excited molecules of the compounds containing $N(CH_3)_2$ group and the polar molecules of a solvent. It is shown that the bathochromic shift of the generation band relative to the fluorescence one is caused by an intense $S_1 - S_n$ absorption in the region of the fluorescence band maximum. The effect revealed in this study makes it possible to develop a dye laser with an active media of a single compound emitting in a wide spectral range (violet and yellow regions).