

Л.Г. Самсонова¹, Т.Н. Копылова¹,
Л.Г. Нарожная¹, А.В. Резниченко², О.И. Чекмачева², К.В. Бачинков²

Производные феналенона – активные среды для лазеров на красителях

¹Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова при ТГУ, г. Томск
²Научно-производственная фирма «Альфа-Аконис», г. Долгопрудный Московской обл.

Поступила в редакцию 20.12.2001 г.

Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства гидроксид- и аминозамещенных феналенона, излучающие в желтой и красной областях спектра, исследованы при возбуждении эксимерным ХеСl-лазером. Показано, что гидроксизамещенные генерируют лазерное излучение в нейтральной и анионной протолитической формах. Включение электродонорного (NH₂) и электроакцепторного (CF₃) хромофоров в противоположные части молекулы (Ph512) приводит к повышению эффективности генерации до 27% и росту фотостабильности.

Для получения когерентного излучения в желто-красной области спектра преимущественно используется ксантеновый ряд красителей. Представляет интерес расширение круга красителей, генерирующих лазерное излучение в этой области спектра, в частности с целью поиска более фотостабильных соединений.

В настоящей статье рассматривается генерационная способность некоторых замещенных феналенона при возбуждении эксимерным ХеСl-лазером. Структурные формулы молекул представлены на рис. 1.

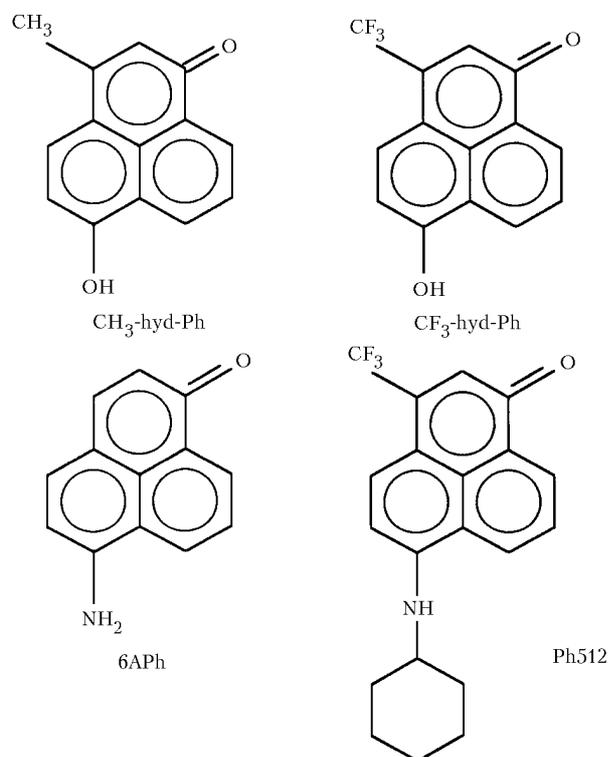


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых соединений

Экспериментальная часть

Для изучения спектральных свойств молекул использованы спектрофотометр «Specord M40» и спектрофлуориметр «Hitachi 850». Генерационные свойства и фотостабильность исследованы при возбуждении эксимерным ХеСl-лазером со следующими характеристиками: $\lambda = 308$ нм, $\tau = 15$ нс, $E_{\text{имп}} = 25 \div 30$ мДж. Излучение лазера фокусировалось с помощью цилиндрической линзы на грань прямоугольной кюветы, генерация формировалась в перпендикулярном направлении. Резонатором служили одно «глухое» зеркало и грань кюветы. В качестве растворителя использовался этанол, в некоторых случаях с добавками кислоты или щелочи для получения протолитических форм изучаемых молекул. Эффективность генерации исследована в интервале концентраций соединений $(0,5-5) \cdot 10^{-3}$ М.

Квантовый выход флуоресценции измерялся стандартным способом [1]. В качестве эталонов сравнения использовался родамин 6Ж с квантовым выходом флуоресценции $\phi = 0,94$ и кумарин 153 с $\phi = 0,38$ [2].

Фотостабильность соединений оценивалась по формуле $\gamma = N_{\text{ph}}/N^*$, где γ – квантовый выход фотопревращений, который характеризует молекулярную фотостабильность соединений; N_{ph} – число молекул в единице объема, претерпевших фотопревращения; N^* – количество квантов света, поглощенное единицей объема раствора. Величина N_{ph} определялась по изменению интенсивности длинноволновой полосы поглощения исследуемого соединения, а N^* – путем пересчета тепловой энергии в количество квантов. Помимо этой характеристики, определялся ресурс работы активной среды $P_{0,5}$, который равен количеству энергии, вкачанной в единицу объема раствора за время, в течение которого КПД генерации уменьшается вдвое. Ресурс работы активной среды зависит не

Спектральные свойства протолитических форм замещенных фенолена

Протолитические формы	λ_{abs} , нм	λ_{fl} , нм	ϕ	pKa
CH ₃ -hyd-Ph				
Нейтральная	450	545	0,66	–
Анион	550	590	0,25	7,8
Катион	505	–	–	0,4
CF ₃ -hyd-Ph				
Нейтральная	454	550	0,1	–
Анион	568	595	0,42	6,7
Катион	520	–	–	0,1
6APh				
Нейтральная	540	597	0,18	–
Катион	526	568	–	0,5
Дикатион	403	–	–	–1,05
Ph512				
Нейтральная	561	605	0,53	–
Катион	512	575	–	0,6
Дикатион	423	510	–	–1,0

Примечание. λ_{abs} – максимум полосы поглощения; λ_{fl} – максимум полосы флуоресценции.

Замена гидроксигруппы на аминогруппу приводит к значительному смещению поглощения и флуоресценции в красную область (6APh), особенно при наличии CF₃-группы (Ph512). Эти соединения могут проявлять только основные свойства и образовывать протолитические формы катион и дикатион (ДК). Из значений pKa основности аминопроизводных (см. табл. 1) видно, что ионные формы образуются при большой дозе кислоты в растворе. Поглощение катиона и дикатиона сдвинуто в голубую область спектра относительно поглощения их НФ. На рис. 3 приведены спектры поглощения протолитических форм 6APh.

только от молекулярной фотостабильности, но и от интенсивности поглощения продуктами распада в области генерации и накачки [3].

Результаты и их обсуждение

Для гидроксизамещенных фенолена (соединения CH₃-hyd-Ph и CF₃-hyd-Ph) характерно существование в нейтральных растворах этанола или воды двух протолитических форм – недиссоциированной формы (НФ) и аниона (А), образованного путем отрыва протона от гидроксигруппы. Степень диссоциации возрастает при переходе от метилзамещенного к его фторированному аналогу, а также при увеличении доли воды в растворе. То, что фторированный аналог обладает более кислыми свойствами, подтверждают полученные значения pKa кислотности. Для CH₃-hyd-Ph pKa = 7,8, а для CF₃-hyd-Ph pKa = 6,7.

Незначительное подщелачивание раствора (10^{-3} М NaOH) приводит к полной диссоциации молекул.

При добавлении кислоты в раствор ионнейтральное равновесие сдвигается в сторону образования НФ, причем у CH₃-hyd-Ph все молекулы переходят в НФ при гораздо меньшей концентрации кислоты ($\sim 10^{-5}$ М HCl), чем у CF₃-hyd-Ph (10^{-2} М HCl). Дальнейшее повышение концентрации кислоты в растворе сопровождается образованием катиона (К), полоса поглощения которого располагается между поглощением НФ и А (рис. 2). Для фторированного фенолена картина подобна, но спектры поглощения сдвинуты в красную область на 5–10 нм.

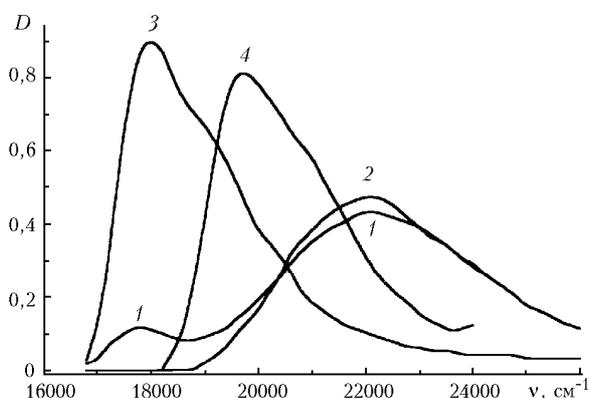


Рис. 2. Спектры поглощения протолитических форм CH₃-hyd-Ph: 1 – в этаноле; 2 – в этаноле + 10^{-5} М HCl (НФ); 3 – в этаноле + 10^{-3} М NaOH (А); 4 – в этаноле + 30% по объему HCl (К)

Спектральные характеристики, квантовый выход флуоресценции (ϕ) и излучательная способность для НФ и А приведены в табл. 1. Определить квантовый выход флуоресценции катиона этих соединений не удается, поскольку в возбужденном состоянии он неустойчив, отдает протон обратно в среду и излучает НФ даже при содержании кислоты в растворе до 80%. Излучательная способность при этом почти не изменяется, что говорит о полной диссоциации катиона за время жизни возбужденного состояния.

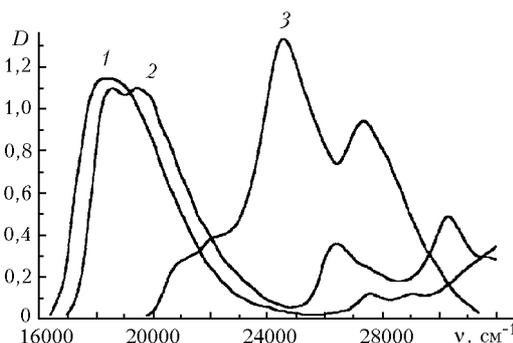


Рис. 3. Спектры поглощения протолитических форм 6APh: 1 – в этаноле (НФ); 2 – в этаноле + 10^{-2} М HCl (К); 3 – в этаноле + 80% по объему H₂SO₄ (ДК)

Спектры поглощения протолитических форм второго аминопроизводного Ph512 подобны, но сдвинуты на несколько нанометров в красную область. Генерационные характеристики молекул приведены в табл. 2.

Для гидроксизамещенных получена генерация на двух протолитических формах – НФ и А. НФ генерирует как в нейтральном этаноле, так и в подкисленном.

Лазерные характеристики замещенных феналенона

Соединение	Растворитель	λ_{Las} , нм	кпд, %	$P_{0,5}$, Дж/см ³	$\gamma \cdot 10^3$
CH ₃ -hyd-Ph 5·10 ⁻³ М	Этанол	566	11	69	–
	+NaOH 5·10 ⁻³	599	11	60	3
	+HCl 5·10 ⁻² ,	577	13,8	32	4
	+HCl 7% (по объему)	557	0,5	–	–
CF ₃ -hyd-Ph 5·10 ⁻³ М	Этанол	587	7	56	–
	+NaOH 5·10 ⁻³	630	13,8	86	2,4
	+HCl 0,15 М	584	14,6	46	4
6APh 2,5·10 ⁻³ М	Этанол	616	13,5	80	6
	+HCl 0,6 М	595	3,5	–	12
Ph512 3,5·10 ⁻³ М	Этанол	607	27	250*	3
	+HCl 0,6 М	Нет генерации	–	–	–

Примечания: γ – квантовый выход фотораспада; $P_{0,5}$ – ресурс работы активной среды; * соответствует падению первоначального кпд на 20%; λ_{Las} – длина волны генерации.

Смещение ион-нейтрального равновесия в сторону образования НФ (подкисление) приводит к повышению кпд генерации. Это более заметно для фторированного аналога, у которого, как упоминалось выше, доля диссоциированных молекул в нейтральном этаноле больше, что приводит к более низкому кпд генерации (7%). Эффективность генерации становится близкой у обоих гидроксизамещенных при создании условий существования в растворе только НФ.

При больших дозах кислоты, когда в основном состоянии молекулы находятся в форме катиона, эффективность генерации сильно падает (0,5%). Это говорит о том, что если в спонтанном режиме испускания катион успевал диссоциировать за время жизни возбужденного состояния и перейти в НФ, то в режиме вынужденного излучения реакция переноса протона протекает не полностью.

Фотостабильность протолитических форм гидроксизамещенных, как видно из табл. 2, различается слабо. Значения квантового выхода фотопревращений (γ) лежат в интервале (2±4)·10⁻³. Следует заметить, что в форме аниона молекулы более фотостабильны. Ресурс работы этих активных сред также выше.

Замещение гидроксигруппы на аминогруппу (соединение 6APh) приводит к длинноволновому смещению области генерации. При этом эффективность генерации и фотостабильность остаются примерно такими же. Генерационные характеристики значительно улучшаются у феналемина 512 (Ph512) при введении в молекулу CF₃-группы и закреплении аминогруппы гексановым кольцом. У Ph512 возрастает кпд генерации до 24–27% и намного увеличивается ресурс работы активной среды (см. табл. 2), несмотря на то что его молекулярная фотостабильность при-

мерно только в два раза выше по сравнению с другими соединениями. Высокая генерационная фотостабильность Ph512 объясняется меньшей скоростью образования фотопродуктов, поглощающих в области генерации.

Выше упоминалось, что аминозамещенные феналеноны способны образовывать протолитические формы при изменении pH среды. Подкисление этанольных растворов, при котором молекулы переходят в форму катиона, сопровождается резким падением эффективности вплоть до срыва генерации в обоих соединениях.

Таким образом, выполненное исследование показало, что замещенные феналенона могут служить активными средами на желто-красную область спектра. Гидроксизамещенные генерируют лазерное излучение на двух протолитических формах – на нейтральной и на анионе с эффективностью до 14%. Аминозамещенные генерируют только в нейтральной форме. Наиболее перспективным соединением является феналемин 512 в плане эффективности генерации и генерационной фотостабильности.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 01-02-16901-а (2001–2003).

1. Паркер С. Фотолуминесценция растворов. М.: Мир, 1972. 510 с.
2. Jones G.H., Jackson W.R., Choi C., Bergmark W.R. Solvent effect on emission yield and lifetime for coumarin laser dyes. Requirements for a rotatory decay mechanism // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 19. P. 294–300.
3. Самсонова Л.Г., Копылова Т.Н. Влияние фотопродуктов на энергетические характеристики лазеров на красителях // Оптика атмосф. и океана. 1993. Т. 6. № 3. С. 265–268.

L.G. Samsonova, T.N. Kopylova, L.G. Narozhnaya, A.V. Reznichenko, O.I. Chekmacheva, K.V. Bachinkov.
Phenalenon derivatives as the active media for dye lasers.

Spectral-luminescence and laser properties of hydroxy- and amino-substituted of phenalenon radiating in yellow and red regions have been investigated. Laser characteristics and photostability were examined under XeCl-laser excitation ($\lambda = 308$ nm, $\tau = 15$ ns, $W \sim 20 - 25$ MW/cm²). It is shown that hydroxy-substituted molecules give lasing both for neutral molecule and anion forms.

Inclusion the electronodonor (NH₂) and electronoacceptor (CF₃) chromophors in the opposite parts of phenalenon molecule (Ph512) results in increase of the laser efficiency (up to 27%) and photostability.