

О ПРИРОДЕ ФОТОПРОДУКТОВ ГЕНЕРИРУЮЩИХ КРАСИТЕЛЕЙ

Л. КОЗМА, Э. ФАРКАШ, И. КЕЧКЕМЕТИ и М. МОЛНАР

Институт экспериментальной физики университета им. А. Йожефа, г. Сегед

(Поступило в редакцию 1 февраля 1976 г.)

В настоящей работе представлены результаты исследований проведенных для изучения спектроскопических свойств продуктов фотореакций родаминовых красителей. Фракции разделены хроматографическим методом и измерены их спектры поглощения и люминесценции. На основе экспериментальных данных найдены условия возникновения фотопродуктов и их влияние на генерацию.

В ряде работ показано, что фотопродукты, возникающие в генерирующих растворах при накачке мощными световыми импульсами, в значительной мере изменяют параметры излучения лазеров. Несмотря на то, что этот вопрос достаточно изучен, до сих пор не известна основная природа происходящих фотохимических процессов, спектрофотометрические характеристики возникающих продуктов и их влияние на работу лазера [1].

Цель настоящей работы — определить условия возникновения в растворе фотопродуктов, разделить их и измерить люминесцентные-спектроскопические характеристики. Исследовались два родаминовых красителя, широко используемых в лазерах: родамин 6Ж и родамин Б производства фирмы Merck.

В предыдущих работах [2] мы показали, что при облучении раствора мощным светом импульсных ламп возникает фотопродукт, поглощающий в длинноволновом краю полосы поглощения красителя родамина 6Ж. Анализ экспериментально полученных спектров при разных интенсивностях накачки позволил определить истинный спектр исходного красителя, однако из-за малой интенсивности полосы поглощения фотопродуктов эту полосу не могли полностью разделить расчетами. Спектр люминесценции фотопродуктов изучался при антистоксовом возбуждении в полосе поглощения родамина 6Ж.

Хроматографическое разделение компонентов красителей дает возможность детально изучить компоненты красителей. С этой целью мы разделили на компоненты заводские препараты на хроматографической колонне [3]. В обоих красителях получено несколько компонентов, из которых один составляет около 97%, 5—6 других компонентов составляют сравнительно большее количество, а остальные фракции встречаются в ничтожно малых количествах. Компоненты, присутствующие в самом большом количестве, разделили путем хроматографий, перекристаллизовали их и приготовили растворы для спектрофотометрических измерений. Спектры поглощения и люминесценции компонентов родамина 6Ж и родамина Б приведены на рисунках 1—4; данные, относящиеся к компонентам, представлены в таблице. Изображенные спектры

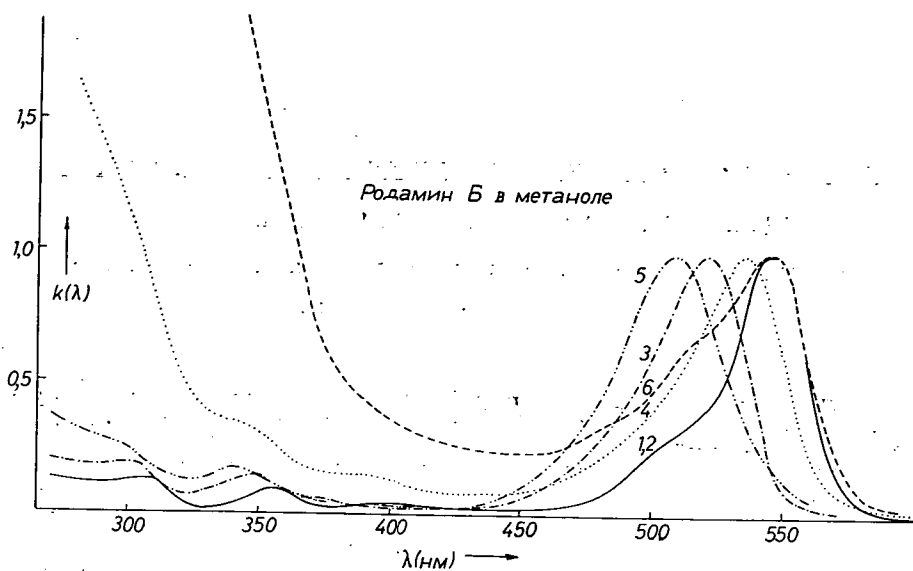


Рис. 1

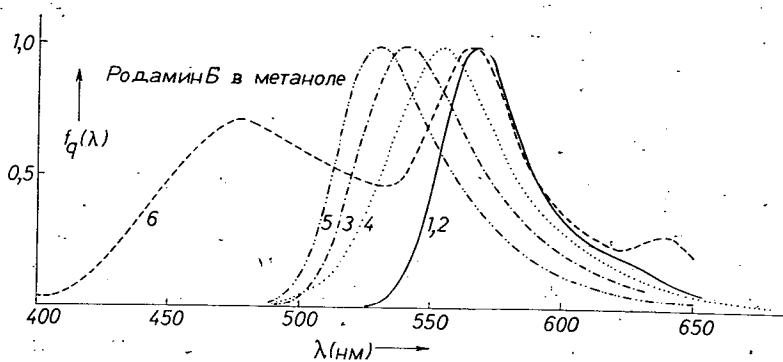


Рис. 2

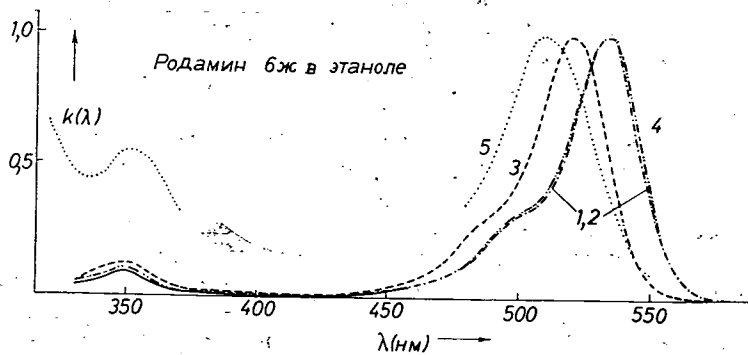


Рис. 3

нормированы в максимумах длинноволновой полосы поглощения и люминесценции. Растворителем служили этиловый и метиловый спирты без уксусной кислоты, т. к. в предыдущих исследованиях кислота усиливала фотореакции, что усложняло происходящие процессы.

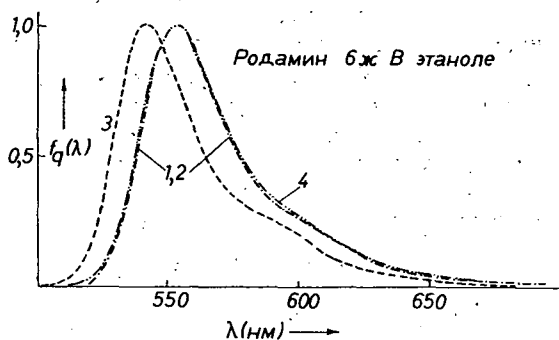


Рис. 4

Родамин Б в метаноле

Родамин БЖ в этаноле

№	Количество (%)	Родамин Б в метаноле			Родамин БЖ в этаноле			
		$\lambda_{\text{в}}$ (нм)	$\lambda_{\text{погл. макс}}$ (нм)	$\lambda_{\text{люм. макс}}$ (нм)	$\lambda_{\text{в}}$ (нм)	$\lambda_{\text{погл. макс}}$ (нм)	$\lambda_{\text{люм. макс}}$ (нм)	
1	—	350	545	568	—	470	535	553
2	98	350	545	568	97	470	535	553
3	1	350	520	540	1	470	520	540
4	0,2	480	535	555	1	470	535	553
5	0,2	350	508	530	1	—	510	—
6	0,3	350	545	475 565				

Числа, поставленные возле кривых и в таблице, обозначают очередность компонентов, которая составлялась по сравнительному количеству веществ. Число 1 обозначает спектры неочищенного вещества, а число 2 — спектры главного компонента, который представляет собой чистое вещество родамина БЖ и родамина Б. Так как главные компоненты достигают 97—98% в смеси, их спектры на рисунках практически не отличаются от спектров неочищенных веществ. Видно, что в большинстве случаев спектры компонентов в значительной мере сдвинуты к спектрам главного компонента. Надо подчеркнуть, что некоторые компоненты очень сильно поглощают в ультрафиолетовой области. Из этого следует, что эти фракции, хотя и содержащиеся в малых количествах, увеличивают мощность поглощения в ультрафиолетовой области не-

разделенного вещества, т. е. могут быть полезными в работе лазеров на красителях. На хроматографической колонне (адсорбент Al_2O_3 , растворитель — смесь бензола (40%) и этанола (60%)) полученная фракция часто не оказывается однородной. Так например, у родамина 6Ж 3 из 4 фракций вместе разделяются на колонне, а при тонкослойной хроматографии (киселгэль; бензол (40%), этанол (60%)) они хорошо разделяются. Шестой компонент родамина Б далее разделить не смогли, а спектр его люминесценции показывает неоднородность.

Детальное изучение продолжалось на растворах родамина 6Ж. В работе [2] проводились расчеты по методу Аленцева для вычисления спектра чистого родамина 6Ж из спектров растворов, содержащих разные количества фотопродуктов. Было показано, что экспериментально измеренные спектры, изображенные полулогарифмически, при малых частотах отклоняются от линейного хода, и отклонения увеличиваются с ростом интенсивности облучения, т. е. с увеличением количества фотопродуктов. В то же время функция $\lg \frac{\epsilon(\nu)}{\nu}$ для вычисленного спектра главного компонента оказалась линейной.

Главный компонент перекристаллизовали, затем приготавливался раствор.

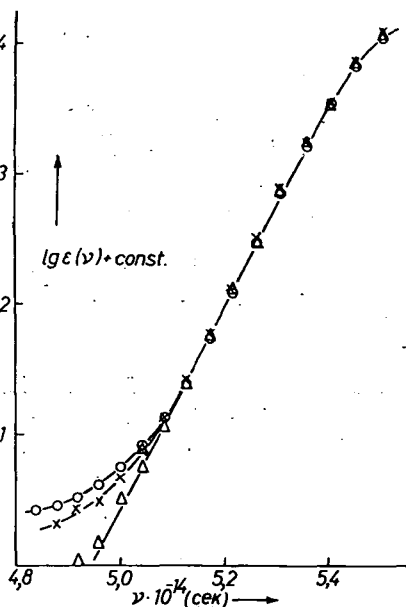


Рис. 5

Однородность красителя проверялась тонкослойной хроматографией, затем измерялся его спектр поглощения. Логарифмы полученных коэффициентов поглощения приведены на рис. 5. треугольниками, где для сравнения показана кривая, относящаяся к неочищенному красителю (кресты). Видно, что экспериментальный спектр главного компонента имеет такой же линейный ход, как и вычисленный в [2]. Из этого можно сделать вывод о том, что главный компонент можно считать чистым, а приготовленный из него раствор — однокомпонентным. Раствор главного компонента помещался в кювету лазера и накачивался вспышками двух импульсных ламп типа ИФП 5000. Электрическая энергия одной вспышки составляла 640 дж, раствор облучался 20 вспышками. После этого измерялся спектр поглощения, на основе которого получена функция $\lg \frac{\epsilon(\nu)}{\nu}$, изображенная на рис. 5 кружками. Видно, что при малых частотах

спектр поглощения $\left(\lg \frac{\epsilon(\nu)}{\nu} \right)$ облученного раствора главного компонента отклоняется от линейного хода. Это говорит о появлении в растворе фотопродуктов.

Хроматографическим методом не смогли отделить один компонент, спектр поглощения которого находится в длинноволновом краю спектра поглощения

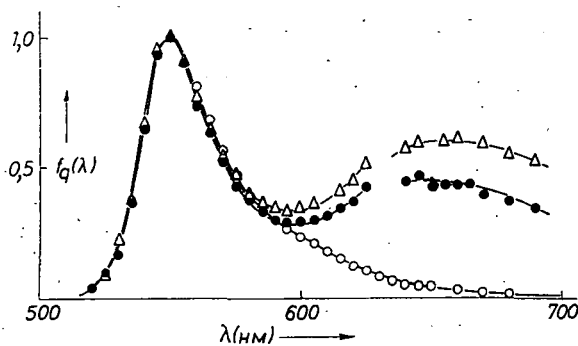


Рис. 6

родамина 6Ж. Количество этого вещества очень мало, но его поглощение соизмеримо с поглощением родамина 6Ж в этой области. Это очевидно из рисунка 6, где сплошная кривая изображает спектр флуоресценции родамина 6Ж при стоксовом возбуждении ($\lambda = 470$ нм), а треугольники — спектр неочищенного компонента, черные кружки — спектры главного компонента при возбуждении газовым лазером He-Ne ($\lambda = 632,8$ нм) [4]. Видно, что очистка уменьшает количество компонента, поглощающего и излучающего в красной области спектра. Из этих данных следует, что этот и главный компоненты не разделяются при этих условиях хроматографирования.

Для анализа спектров применялось универсальное соотношение Степанова [5], которое в логарифмическом виде дает линейную функцию в случае, если исследованное вещество состоит только из одного компонента. Кривые универсального соотношения $F(\nu)$ представлены на рис. 7 для главного компонента родамина 6Ж, где показаны кривые для неочищенного родамина 6Ж (кресты) и главного компонента до облучения (треугольники) и после облучения (кружки). Кривые показывают присутствие различных фракций в неочищенном веществе после облучения и в главном компоненте, в котором до облучения имелся только один сорт люми-

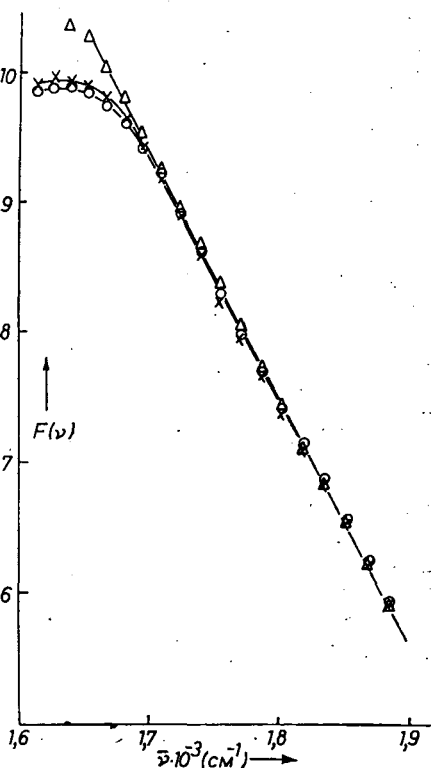


Рис. 7

несцирующих молекул. В работе [6] детально изучена связь между спектрами люминесценции и тепловым излучением, а также показана важная роль различных факторов. По выше показанным данным, раствор главного компонента можно считать однокомпонентным, поэтому представляет интерес изучение

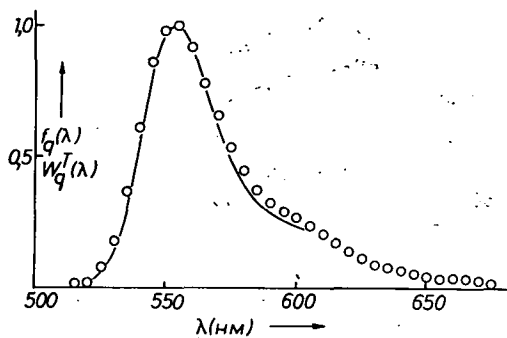


Рис. 8

отношения спектров флуоресценции и теплового излучения. Рис. 8 показывает спектры $f_q(\lambda)$ (кружки) и $W_q^T(\lambda)$ (сплошная кривая) для раствора главного компонента родамина 6Ж. При расчете функции $W_q^T(\lambda)$ использовалось значение температуры T , найденного из наклона кривой $F(\nu)$, которое оказалось равным 327°K (температура опыта была 298°K). Сравнительно большое значение вычисленной температуры и хорошее совпадение хода кривых $f_q(\lambda)$ и $W_q^T(\lambda)$, вычисленных с этими

значениями T , подтверждает предположение о локальном нагревании люминесцирующих центров во время возбужденного состояния. В этом случае, как показывает анализ спектров, на ход $F(\nu)$ примеси не влияют.

Проводились следующие эксперименты: главный компонент, не разделившийся при хроматографии, облучался в кристаллической фазе и в растворе, затем вновь была снята хроматограмма. Оказалось, что в обоих случаях появляются те же компоненты, которые содержались и в заводских препаратах. Также обнаружилось, что без интенсивной накачки через несколько дней появляются фотопродукты в растворе в условиях падения на него света лаборатории. Это явление не наблюдается, если раствор содержится в темноте.

На основе показанных данных и наших предыдущих результатов можно сделать следующие выводы: заводские препараты родаминовых красителей содержат различные примеси, которые являются продуктами фотореакций. Хроматографическим методом можно разделить главный компонент в чистом виде, в котором через некоторое время вновь возникают примеси под влиянием облучения. Фотопродукты, спектры которых находятся недалеко от спектров основного вещества, не ухудшают генерацию, т. к. с их присутствием раствор является смешанным и, следовательно, параметры генерации улунашаются [7]. Существует фотопродукт, который поглощает в области генерации основного вещества, поэтому этот компонент примесей увеличивает потери генерации. Так как спектры этого компонента в значительной мере сдвинуты в отношении спектра родамина 6Ж и его количество очень мало, при изучении спектров главного компонента влияние этих примесей не заметно, поэтому раствор главного компонента можно считать однокомпонентным.

Литература

- [1] Рубинов, А. Н., Т. И. Смольская, С. А. Михнов: ЖПС 13, 386 (1970).
- [2] Фаркаш Э., Л. Козма, Ф. Пинтер: Acta Phys. et Chem. Szeged 11, 423 (1973).
- [3] Drake, I. M., R. I. Morse: Opt. Commun. 13, 109 (1974).
- [4] Erikson, L. E.: J. Luminescence 5, 1 (1972).
- [5] Степанов Б. И.: ДАН СССР 112, 839 (1957).
- [6] Кечкемети И., Л. Козма, Я. Хевеши: Acta Phys. et Chem. Szeged 12, 3 (1966).
- [7] Кечкемети, И., Б. Рац, Ж. Бор, Л. Козма: Acta Phys. et Chem. Szeged 20, 14 (1975).

PHOTODECOMPOSITION OF LASER DYES

L. Kozma, É. Farkas, I. Ketskemény and M. Molnár

The paper presents the results of spectroscopic investigation of photochemical products of rhodamine dyes. The different components were separated by chromatography. Absorption and emission spectra were measured. The conditions of photochemical production of rhodamine derivatives and their influence on lasing properties of these dyes were studied on the base of experimental data.