

туаций интенсивности вначале резко уменьшается, а затем возрастает, стремясь к величине, определяемой шириной стационарного солитона. В закритическом режиме и при нелинейной декомпрессии импульса ($|\bar{R}| > 1$) первоначальная гауссовская статистика флуктуаций поля не сохраняется.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Satsuma J., Yajima N. Progr. Theor. Phys., Suppl., 1974, 55, p. 284.
[2] Кандидов В. П. Изв. АН СССР, сер. физ., 1983, 47, № 8, с. 1583. [3] Беспалов В. И., Литвак А. Г., Таланов В. И. В кн.: Нелинейная оптика. Новосибирск: Наука, 1968. [4] Ахманов С. А., Дьяков Ю. Е., Чиркин А. С. Введение в статистическую радиофизику и оптику. М.: Наука, 1981.

Поступила в редакцию
04.08.83

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1984, т. 25, № 2

УДК 535.343:535.372

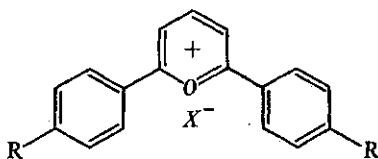
СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ГЕНЕРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕКОТОРЫХ 2,6-ДИАРИЛЗАМЕЩЕННЫХ СОЛЕЙ ПИРИЛИЯ

А. И. Акимов, Н. И. Резаев

(кафедра общей физики для физического факультета)

Пирилиевые соли (ПС) относятся к числу органических красителей, многие из которых хорошо люминесцируют в видимом участке спектра. Электронные спектры поглощения и люминесценции некоторых ПС исследовались в работах [1—5]. В последнее время в связи с развитием лазеров на красителях проявляется интерес к исследованию ПС с точки зрения использования их в качестве лазерных активаторов. Возможность получения лазерной генерации растворов ПС была показана в работах [6—9]. Количественные измерения генерационной эффективности ряда ПС выполнены в работах [10—12].

В настоящей работе исследовано влияние структуры молекул ПС на их спектральные и генерационные характеристики. Для измерения были выбраны шесть веществ с закономерно изменяющимся строением молекул, основу которых составляют замещенные катионы 2,6-дифенилпирилия:



Состав заместителей R и анионов X^- приведен в табл. 1.

Для получения спектров поглощения и люминесценции применялись стандартные методики и аппаратура. В качестве растворителя использовался ацетонитрил.

Генерация растворов ПС возбуждалась в неселективном резонаторе по поперечной схеме второй гармоникой моноимпульсного рубинового лазера. Излучение накачки $\lambda = 347$ нм, предварительно отфильтрованное от основного излучения рубинового лазера $\lambda = 694$ нм, фокусировалось цилиндрической линзой внутрь кварцевой кюветы 1×1 см. Плот-

Состав исследованных пирилиевых солей

№	Название вещества	R	X ⁻
1	Тетрафторборат 2,6-дифенилпирилия	H	BF ₄ ⁻
2	Перхлорат 2,6-ди(4'-третбутилфенил)пирилия	C(CH ₃) ₃	ClO ₄ ⁻
3	Перхлорат 2,6-ди(4'-дифенил)пирилия	C ₆ H ₅	ClO ₄ ⁻
4	Перхлорат 2,6-ди(4'-метоксифенил)пирилия	O—CH ₃	ClO ₄ ⁻
5	Перхлорат 2,6-ди(4'-этоксифенил)пирилия	O—CH ₂ —CH ₃	ClO ₄ ⁻
6	Перхлорат 2,6-ди(4'-аллилоксифенил)пирилия	O—CH ₂ —CH=CH ₂	ClO ₄ ⁻

ность мощности накачки в плоскости кюветы с красителем составляла $(1,8—2,5) \cdot 10^7$ Вт/см². Величины энергий генерации красителя E_r и накачки E_n измерялись одновременно с помощью двух калориметрических приемников, и определялся коэффициент преобразования $\eta = E_r/E_n$.

Спектры однократных импульсов генерации растворов ПС фотографировали с помощью спектрографа ИСП-51 с камерой, имеющей фокусное расстояние $F=0,27$ м. Методики обработки фотопластинок, спектрограмм и построения контуров распределения интенсивностей в спектрах были стандартными. Получение спектров поглощения и генерации и измерение коэффициентов преобразования энергии проводили для одной и той же концентрации растворов ПС $C=5 \cdot 10^{-4}$ моль · л⁻¹. Генерационная эффективность всех исследуемых солей при этой концентрации близка к максимальному значению. Результаты измерений коэффициентов преобразования для различных ПС сравнивали с величиной η для этанольного раствора родамина 6Ж той же концентрации.

Основой всех пирилиевых соединений является катион пирилий



Теоретические расчеты [5], выполненные для катионов пирилия и 2,6-дифенилпирилия, показали, что у них длинноволновая и ряд других полос поглощения обусловлены переходами типа $\pi \rightarrow \pi^*$ за счет π -электронов сопряженных (ароматических) связей.

Результаты настоящей работы, сопоставленные с теоретическими расчетами [5], приведены в табл. 2. Для катиона 2,6-дифенилпирилия (вещество 1) экспериментальные значения длин волн максимумов полос в спектре поглощения в основном хорошо согласуются с теоретическими расчетами. Следует отметить, что две пары полос поглощения с длинами волн 302,4 и 301,7 нм, а также 241,2 и 240,7 нм в экспериментальном спектре не разрешались. На опыте у этого катиона вместо четырех полос наблюдались две с длинами волн 306,0 и 239,0 нм.

Исходя из того, что теоретически рассчитанный спектр поглощения для катиона 2,6-дифенилпирилия практически совпадает с экспериментальным, можно ожидать, что спектры поглощения более сложных соединений, являющихся замещенными аналогами 2,6-дифенилпирилия, будут во многом определяться π -электронами, делокализованными в соп-

Длины волн (λ , нм) максимумов полос поглощения пирилиевых солей (вещества № 1—6)

Тип перехода ($\pi \rightarrow \pi^*$)	Теория [5] (катион 2,6-дифенилпирилий)	Эксперимент					
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
B_1	414,7	402	424	446	461	470	455
B_1	302,4	306	323	357	348	357	344
A_1	301,7						
A_1	279,2	276	289	313	311	314	310
B_1	241,2	239	256	286	271	275	272
A_1	240,7						
B_1	220,2	220	223	236	222	227	227

ряженных связях. Для пяти катионов исследованных нами веществ теоретических расчетов в литературе нет. Отождествление полос поглощения для них сделано путем сопоставления со спектром катиона 2,6-дифенилпирилия.

Последовательное усложнение структуры молекулы красителя путем наращивания числа фенильных колец (переход от катиона пирилия к катионам веществ 1 и 3 — см. табл. 2) сопровождается закономерным увеличением длин волн всех полос поглощения.

Наблюдаемое в ряду трех катионов (пирилий, $\lambda=249$ нм [1]; вещество 1, $\lambda=402$ нм и вещество 3, $\lambda=446$ нм) смещение длинноволновой полосы можно объяснить следующим образом. В переходе $\pi \rightarrow \pi^*$, ответственном за возникновение этой полосы, участвуют π -электроны, делокализованные в общей системе пирилиевого и всех фенильных колец. Наращивание фенильных колец ведет к увеличению числа сопряженных связей и соответственно степени делокализации π -электронов, что, согласно теории, должно приводить к длинноволновому смещению полосы поглощения. Теми же причинами можно объяснить смещение и других полос поглощения у вещества 3 по сравнению с веществом 1.

В противоположность катиону вещества 3 у катиона вещества 2 не наблюдается такого существенного увеличения длин волн полос поглощения, поскольку присоединение двух алкильных групп $C(CH_3)_3$, не имеющих π -электронов, в меньшей степени влияет на делокализацию π -электронов ядра катиона.

У красителей 4, 5, 6 (см. табл. 1, 2) в замещающие радикалы входит атом кислорода. В этом случае наблюдается значительное увеличение длин волн полос поглощения соответствующих переходов по сравнению с катионом 2,6-дифенилпирилия. Сильно электроотрицательный атом кислорода притягивает к себе часть электронного облака с фенильного кольца, увеличивая тем самым протяженность сопряженных связей и делокализацию π -электронов. Усложнение радикалов в молекулах красителей 4, 5, 6 за счет алкильных групп атомов не приводит к существенному изменению длин волн полос поглощения, поскольку эти группы не содержат сопряженных кратных связей и не увеличивают делокализацию π -электронов ядра молекулы.

Очевидно, что степень делокализации, получаемая за счет более электроотрицательного атома кислорода, существенно выше, чем в случае менее электроотрицательного атома углерода. По этой причине спектры веществ 4, 5, 6 расположены в области длин волн больших, чем спектр вещества 2 (см. табл. 2). Отмеченные особенности в распо-

ложении полос поглощения указывают на то, что у каждой из молекул исследованных пирилиевых красителей π -электроны обобществлены во всей системе их ароматических колец, что свидетельствует о компланарности этих колец.

В табл. 3 приведены полученные нами спектральные и генерационные характеристики, а также энергия чисто электронного 0—0-перехода. Последняя найдена исходя из зеркальной симметрии длинноволновой полосы спектра поглощения и спектра люминесценции, построенных соответственно в масштабах ϵ/ν и I/ν^4 , где ϵ — коэффициент экстинкции, ν — частота, I — интенсивность.

Таблица 3
Спектральные и генерационные характеристики пирилиевых солей

Номер вещества	Энергия 0—0-перехода $E \cdot 10^{19}$, Дж	Максимум полосы люминесценции $\lambda_{\text{люм}}$, нм	Максимум полосы генерации $\lambda_{\text{ген}}$, нм	Положение спектра генерации $(\lambda_1 - \lambda_2)_{\text{ген}}$, нм	Коэффициент преобразования энергии η , %
1	4,58	462	484	472—497	5,6
2	4,26	508	507	499—521	15,2
3	3,91	578	588	563—627	11,8
4	3,93	541	551	537—568	17,0
5	3,91	550	554	539—576	13,6
6	3,94	541	553	536—571	15,5

Наибольшую энергию 0—0-перехода имеет тетрафторборат 2,6-дифенилпирилия — $4,58 \cdot 10^{-19}$ Дж, что очень близко к теоретическому значению $4,79 \cdot 10^{-19}$ Дж, полученному для катиона 2,6-дифенилпирилия в работе [5].

Для остальных веществ (2—6) теоретических расчетов энергии 0—0-переходов в литературе нет. Из табл. 3 видно, что у веществ 3, с одной стороны, и 4, 5, 6 — с другой, с существенно различным строением радикалов энергии 0—0-переходов очень близки между собой, что указывает на одинаковое для всех этих молекул расположение по оси энергий потенциальных кривых возбужденного состояния относительно кривых невозбужденного состояния.

Большинство пирилиевых красителей из числа исследованных в настоящей работе обладают достаточно высокой генерационной эффективностью. Коэффициент преобразования энергии накачки $\lambda = 347$ нм в энергию генерации для пяти из них находится в пределах 12—17%. Для сравнения отметим, что у раствора родамина 6Ж в этаноле коэффициент преобразования энергии, измеренный нами в тех же условиях, равен 21%.

Как видно из табл. 1, 3, высокая генерационная эффективность наблюдается у катионов, замещенных различными по структуре радикалами: алкильными, фенильными, оксалкильными. Наиболее эффективно генерирует катион 4 с радикалами OSN_2 . Благоприятное влияние алкильных и оксалкильных радикалов на генерационную способность ПС отмечалось также в работах [11, 12].

Значительно меньшую генерационную эффективность имеет тетрафторборат 2,6-дифенилпирилия. В работе [8] она оценивалась качественно как «средняя». В условиях нашего эксперимента эффективность преобразования энергии составила 5,6%. Меньшую по сравнению с другими величину коэффициента преобразования энергии у этого вещества можно отнести за счет того, что в составе его катиона нет дополнительных хромофорных групп в отличие от других веществ.

Полученные нами значения коэффициентов преобразования энергии коррелируют с величинами порогов возбуждения, измеренными в работе [11]. Малому коэффициенту η для вещества 1 (см. табл. 3) соответствует больший порог возбуждения [11]. И наоборот, большим значениям коэффициента η для веществ 4, 6 (см. табл. 3) соответствуют малые пороги возбуждения [11]. Следует отметить, что разница в составе анионов у вещества 1 и у веществ 4, 6, по-видимому, влияет на коэффициент преобразования энергии в меньшей степени, чем отличие в структуре их катионов. Это согласуется с результатами работы [11], где катион 1, исследованный с таким же анионом, что и у веществ 4, 6, имеет сильно отличающийся от них порог возбуждения.

Излучение генерации исследованных в настоящей работе ПС перекрывает обширный участок видимого спектра от голубой до оранжевой области (472—627 нм). У веществ 4, 5, 6 спектры генерации расположены в желто-зеленом участке (537—576 нм) тесной группой, в соответствии с определяющим влиянием на электронные спектры атома кислорода, входящего в состав заместителей катионов их молекул.

Исследованные в настоящей работе пирилиевые соли при возбуждении их растворов второй гармоникой рубинового ОКГ могут быть использованы в качестве рабочего вещества в лазерах на красителях в различных участках видимого спектра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Балабан А. Т., Неницеску К. Д. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1960, № 11, с. 2064. [2] Balaban A. T., Sahini V. E., Keplinger E. Tetrahedron, 1960, 9, N 3/4, p. 163. [3] Wilt J. R., Reynolds G. A., Van Allan J. A. Tetrahedron, 1973, 29, N 6, p. 795. [4] Кармазин В. П. и др. ЖПС, 1975, 22, № 2, с. 234. [5] Bigelow R. W. J. Chem. Phys., 1977, 67, N 10, p. 4498. [6] Schäfer F. P., Schmidt W., Marth K. Phys. Lett., 1967, A24, N 5, p. 280. [7] Schäfer F. P. Angewandte Chemie, 1970, 82, N 1, p. 25. [8] Basting D., Schäfer F. P., Steyer B. Appl. Phys., 1974, 3, N 1, p. 81. [9] Snavely V. B. Proc. IEEE, 1969, 57, p. 1374. [10] Забиякин Ю. Е., Смирнов В. С., Бахшиев Н. Г. Опт. и спектр., 1973, 35, № 6, с. 1167. [11] Студенов В. И. и др. В кн.: Тез. II Всесоюз. конф. «Лазеры на основе сложных органических соединений и их применение». Минск, 1977, с. 103. [12] Бонч-Бруевич А. М. и др. В кн.: Тез. III Всесоюз. конф. «Лазеры на основе сложных органических соединений и их применение». Минск, 1980, с. 247.

Поступила в редакцию
12.08.83

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1984, т. 25, № 2

УДК 532.517.4

О НЕКОТОРЫХ ПРОЯВЛЕНИЯХ ФЛУКТУАЦИИ ДИССИПАЦИИ АТМОСФЕРНОЙ ТУРБУЛЕНТНОЙ ЭНЕРГИИ

Н. Ф. Горшков

(кафедра физики атмосферы)

При изучении статистических характеристик турбулентного движения, связанных с диссипацией кинетической энергии турбулентности ε , возникает задача учета флуктуаций скорости диссипации. Практический способ учета состоит в усреднении флуктуаций ε по некоторому объему с линейным размером r , зависящим от условий задачи, причем $L > r > \eta$, где η — масштаб Колмогорова, L — линейный размер наибо-