

## ИСТОРИЯ ХИМИИ

УДК 544.53-039.7 (091)

**ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ЛАЗЕРОВ НА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ (ЛОС): II. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ЛАЗЕРЫ – ВАЖНЫЙ ЭТАП В РАЗВИТИИ ЛОС<sup>1</sup>**

А.С. Кузнецов\*, Т.В. Богатова\*, Б.М. Ужинов\*\*

*(\*кафедра физической химии, \*\*кафедра химической кинетики; e-mail: uzhinov@light.chem.msu.ru)*

Рассмотрено развитие представлений о фотохимических лазерах на основе быстрых адиабатических фотохимических реакций. Проанализированы первые исследования, связанные с фотохимическими лазерами на реакциях межмолекулярного и внутримолекулярного фотопереноса протона, и попытки получения лазерного излучения эксимеров и эксиплексов ароматических соединений. Прослежена динамика процесса формулирования критериев подбора активных сред для прогнозирования излучательных свойств потенциальных активных сред для фотохимических лазеров. Дана оценка фотохимического лазера как инструмента для расширения спектрального диапазона лазерного излучения органических соединений. Определено историческое значение фотохимических лазеров в развитии исследований лазеров на органических соединениях.

**Ключевые слова:** история химии, фотохимический лазер, лазер на красителе.

Среди многочисленных типов лазеров, используемых в различных областях науки и техники, особое место занимают лазеры на органических соединениях (красителях) [1]. Со времени открытия лазерного излучения органических соединений в 1966 г. были синтезированы лазерные красители различных классов, исследованы разнообразные источники возбуждения, разработана теория лазерной генерации органических красителей, созданы и усовершенствованы новые типы лазеров [2]. Одной из важных характеристик лазеров на органических соединениях является величина спектрального диапазона перестраиваемого лазерного излучения. Большой прогресс в этом направлении был достигнут в результате создания лазеров на быстрых реакциях в возбужденном состоянии – фотохимических лазеров. Стимулированное испускание света красителем осуществляется в спектральной области его флуоресценции. При этом возбужденные молекулы красителя можно получить двумя способами: 1) в результате непосредственного возбуждения из основного состояния путем поглощения молекулой кванта света или при электронном ударе; 2) в результате быстрой адиабатической фотохимической реакции (фотохимический лазер). Работы, посвященные

изучению фотохимических лазеров, имеют отдельное, самостоятельное значение для данной области. В настоящей работе сделан ретроспективный взгляд на развитие исследований в области фотохимических лазеров и оценена роль данных исследований в общей исторической картине изучения лазеров на органических соединениях. За рубежом наиболее активно исследования в этой области проводились в Германии и США. Существенный вклад в развитие исследований фотохимических лазеров внесли российские ученые.

**Фотохимические лазеры на основе быстрых обратимых фотохимических реакций органических соединений*****Возникновение идеи об использовании быстрых фотохимических реакций для получения инверсной заселенности уровней электронных состояний***

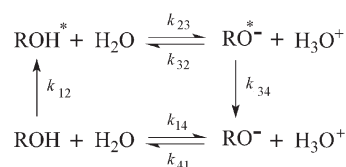
Впервые о возможности получения инверсной заселенности уровней электронных состояний продуктов адиабатических реакций в возбужденном состоянии практически одновременно в 1963 г. еще до обнаружения лазерного излучения органических соединений сообщили М.Г. Кузьмин (химический

<sup>1</sup>Первая статья цикла «Открытие лазеров на органических соединениях» опубликована в «Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2012. Т. 53. С. 133.

факультет МГУ имени М.В. Ломоносова) и Л.Д. Деркачева (Физический институт АН СССР им. П.Н. Лебедева). М.Г. Кузьмин в статье «Отрицательные температуры» при обратимых фотохимических реакциях» [3] предложил четырехуровневую схему генерации излучения растворами органических соединений при облучении их интенсивным потоком света (рис. 1). В этой схеме уровням А и А\* соответствуют основное и возбужденное состояния исходной формы красителя, участвующего в реакции, уровням В\* и В – возбужденное и основное состояния продукта фотохимической реакции. Роль безызлучательных релаксационных процессов (переходы между уровнями А\*–В\* и В–А) выполняют прямая реакция в возбужденном состоянии и обратная реакция в основном состоянии соответственно. М.Г. Кузьмин считал, что если при определенных условиях  $K = [A]/[B] \ll 1$ , а  $K^* = [A^*]/[B^*] > 1$ , то почти все невозбужденные молекулы будут находиться в форме А, а возбужденные молекулы – в форме В\*. Возникает инверсная заселенность относительно перехода  $B \leftrightarrow B^*$ ,  $[B^*] \gg [B]$ , и можно ожидать лазерного эффекта на излучательном переходе  $B^* \rightarrow B$ . Основными требованиями, предъявляемыми к системам, для использования их с целью генерации вынужденного излучения автор считал следующие: быстрота установления равновесий в основном и возбужденном состояниях и большое различие констант равновесия в этих состояниях ( $K/K^* < 10^{-5}$ ); достаточная узость полосы испускания В и большая величина коэффициента поглощения А; малое поглощение возбужденными молекулами в области максимума испускания; большой квантовый выход люминесценции В и отсутствие побочных фотохимических реакций. В качестве обратимых реак-

ций М.Г. Кузьмин предложил использовать быстрые реакции электролитической диссоциации, изомеризации, окисления-восстановления, комплексообразования, димеризации и полимеризации. Рассмотрев в качестве примера водный раствор 1-нафтола, он рассчитал условия эксперимента, при которых можно получить лазерное излучение депротонированной формы данного соединения.

Л.Д. Деркачева в кратком сообщении «Об отрицательном поглощении некоторых органических соединений» [4] рассмотрела возможность создания инверсной заселенности для растворов органических веществ, обнаруживающих сильное смещение константы диссоциации в возбужденном состоянии по сравнению с основным, в частности, ароматических спиртов в воде, претерпевающих фотопротолитическую реакцию по схеме



где величина  $1/k_{34} = \tau$  – время жизни возбужденного продукта фотореакции.

Как и М.Г. Кузьмин, Л.Д. Деркачева считала, что необходимым условием для генерации лазерного излучения является достижение инверсной заселенности между нулевыми колебательными подуровнями возбужденного и основного состояний продукта фотохимической реакции. Согласно Л.Д. Деркачевой [4], разность заселенностей этих состояний в стационарных условиях определяется уравнением:

$$[\text{RO}^{*-}] - [\text{RO}^-] = [\text{ROH}] \times \left[ \frac{\alpha k_{23} \tau}{1 + k_{32} \tau [\text{H}_3\text{O}^+]} \times \left( 1 - \frac{1}{k_{41} \tau [\text{H}_3\text{O}^+]} \right) - \frac{k_{14}}{k_{41} [\text{H}_3\text{O}^+]} \right], \quad (1)$$

где  $\alpha = [\text{ROH}^*]/[\text{ROH}]$ .

Для обеспечения инверсной заселенности уровней продукта реакции ( $[\text{RO}^{*-}] > [\text{RO}^-]$ ) необходимо выполнение двух условий: оптимальное значение рН среды ( $[\text{H}_3\text{O}^+] \tau k_{41} > 1$ ); и интенсивное возбуждение, определяющее величину  $\alpha$ , а также большая величина  $k_{23}$ , что обуславливает большую скорость образования возбужденных молекул депротонированной формы. В случае кислотной диссоциации возбужденного 2-нафтола, автор определила, что первое условие выполняется при  $\text{pH} < 1,7$ , второе – при использовании источников возбуждения с достаточной мощностью.

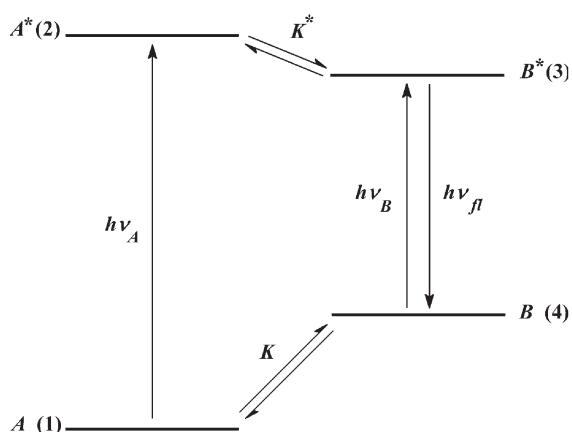


Рис. 1. Четырехуровневая система с равновесием в основном и возбужденном состояниях

М.Г. Кузьмин и Л.Д. Деркачева предполагали, что предложенные ими схемы и условия генерации позволили бы создать четырехуровневый квантовый генератор, не требующий перевода в возбужденное состояние большей части молекул. При целенаправленном изменении структуры генерирующего вещества такой генератор мог бы иметь спектр излучения от ультрафиолетовой до инфракрасной области спектра. Однако, как показали дальнейшие исследования, предсказания М.Г. Кузьмина и Л.Д. Деркачевой относительно лазерного эффекта депротонированных форм 1-нафтола и 2-нафтола не подтвердились, вероятно, по причине существенного перекрытия спектров  $S_1 \rightarrow S_n$  (поглощения депротонированных форм) со спектрами их флуоресценции. Б.И. Степанов и А.Н. Рубинов [5], а также П.П. Сорокин и Дж.Р. Лэнкард [6] установили механизм лазерного излучения органических соединений, что подтвердило ошибочность предполагаемого М.Г. Кузьминым [3] и Л.Д. Деркачевой [4] механизма генерации лазерного излучения продуктами реакций фотопереноса протона. В настоящее время считается общепринятым, что необходимым условием получения лазерного излучения органических соединений служит инверсная заселенность между нулевым колебательным подуровнем возбужденного электронного состояния и колебательными подуровнями (за исключением нулевого) основного электронного состояния красителя. Это также необходимое условие излучения фотохимического лазера, однако инверсная заселенность в последнем случае, в отличие от обычного лазера на красителе, может возникать и между нулевыми колебательными подуровнями возбужденного и основного электронных состояний частицы, генерирующей излучение.

#### ***Быстрые адиабатические фотохимические реакции – основа фотохимического лазера***

К моменту открытия лазеров на органических соединениях наиболее изученными адиабатическими реакциями в возбужденном состоянии являлись быстрые фотохимические реакции переноса протона и электрона и реакции комплексообразования. Благодаря пионерским работам немецких ученых Т. Ферстера и А. Веллера [7–10] и последующим целенаправленным работам российских ученых М.Г. Кузьмина и Б.М. Ужинова с сотрудниками по изучению реакций фотопереноса протона в органических соединениях [11–15] было установлено, что межмолекулярные реакции фотопереноса протона осуществляются как по статическому, так и по динамическому механизмам [16]. В первом слу-

чае реакция происходит «мгновенно» при возбуждении образованного в основном состоянии комплекса с водородной связью между донором и акцептором протона. Во втором случае осуществляется динамическое взаимодействие возбужденной молекулы ароматического соединения с молекулой основания или молекулой кислоты. Флуорофоры, способные принимать участие в кислотно-основном взаимодействии, можно разделить на две группы. К первой группе относятся флуорофоры – доноры протона  $ArXH$ , кислотность которых увеличивается при возбуждении. Большинство соединений, относящихся к этой группе, имеет ароматический радикал  $Ar$ , связанный одинарной связью с протонодонорной группой  $XH$  ( $X = O, S, NR$  и  $NR_j$ ) [16–19]. Ко второй группе относятся флуорофоры – акцепторы протона, увеличивающие свою основность при возбуждении. В основаниях такого типа  $\pi$ -система молекулы связана двойной связью с протоноакцепторным центром, который может быть экзоциклическим или эндоциклическим.

Существует большое количество органических соединений, молекулы которых содержат протонодонорные и протоноакцепторные группы, связанные внутримолекулярной водородной связью [20–23]. При возбуждении таких соединений увеличивается протонодонорная и протоноакцепторная способность этих групп, в результате чего происходит внутримолекулярный фотоперенос протона от донора к акцептору с образованием возбужденной внутримолекулярной ионной пары.

Другими видами быстрых фотохимических реакций, которые привлекли внимание исследователей лазерного излучения органических соединений, явились реакции переноса электрона и комплексообразования в возбужденном состоянии, интенсивное изучение которых началось в середине 50-х годов. В частности, было выяснено, что при увеличении концентрации флуорофора квантовый выход флуоресценции уменьшается в результате так называемого «концентрационного» тушения. Такое тушение часто сопровождается появлением новой полосы флуоресценции в длинноволновой области, интенсивность которой возрастает при увеличении концентрации флуорофора. Так, в экспериментах Ферстера и Каспера в 1955 г. фиолетовая флуоресценция мономера пирена в разбавленном растворе при увеличении его концентрации постепенно заменялась голубой флуоресценцией. Последнюю авторы отнесли к флуоресценции эксимера (от английского *excited dimer*) – комплекса между возбужденной и невозбужденной молекулами пирена [24].

Эксимеры существуют только в возбужденном состоянии. В основном электронном состоянии они диссоциируют на исходные компоненты и поэтому их нельзя обнаружить по спектрам поглощения (рис. 2). Спектры люминесценции эксимеров не имеют тонкой структуры и находятся в более длинноволновой области, чем испускание отдельных компонентов [25]. Величины констант скорости образования эксимера часто близки к контролируемой диффузией константе скорости  $k_{\text{диф}}$ , за исключением тех случаев, когда заместители могут вызвать пространственный эффект. Эксимеры ароматических углеводородов имеют обычно сэндвичевую структуру с расстоянием между плоскостями молекул около  $3,3 \text{ \AA}$  [26].

А. Веллер в 1968 г. впервые обнаружил, что при добавлении донора электрона, например амина, к раствору ароматического углеводорода, помимо полосы флуоресценции самого углеводорода возникает новая, бесструктурная полоса испускания в длинноволновой области [27]. Это явление он объяснил образованием эксиплекса (от английского *excited complex*) [28] в результате фотопереноса электрона от донора в основном состоянии к акцептору в возбужденном состоянии. Термин «эксиплекс» указывает на возникновение возбужденного комплекса определенного стехиометрического состава (обычно 1:1), образованного возбужденной молекулой флуорофора и одной или несколькими невозбужденными молекулами другого соединения. Эксиплексы являются полярными образованиями. Дипольные моменты эксиплексов ароматических углеводородов и ароматических третичных

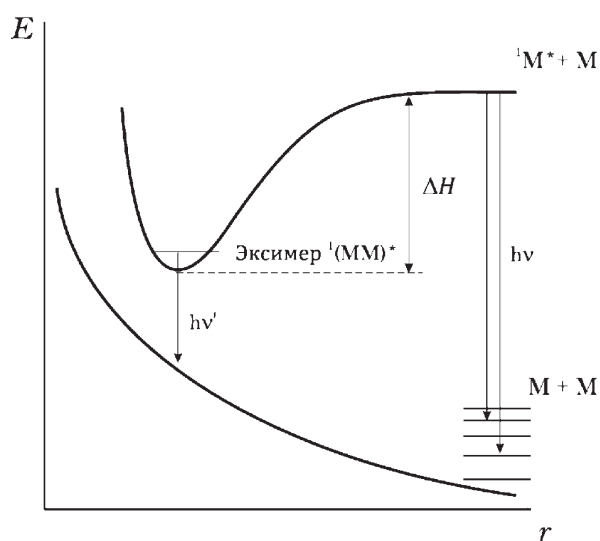


Рис. 2. Кривые потенциальной энергии основного и возбужденного состояний при взаимодействии двух молекул флуорофора М

аминов, рассчитанные из длинноволнового сдвига максимума испускания при увеличении диэлектрической постоянной растворителя, имеют величину больше 10 дебаев [29].

Результаты, полученные при исследовании реакций вышеуказанных типов в 50–60-е годы прошлого века, дали основание предполагать возможность использования их в фотохимических лазерах для получения генерирующего лазерное излучение частиц.

#### Фотохимические лазеры на основе реакции фотопереноса протона

К началу 1960-х годов стало известно много межмолекулярных реакций фотопереноса протона, в результате которых образуются эффективно флуоресцирующие частицы [16]. Соединений с высоким квантовым выходом флуоресценции продукта внутримолекулярного фотопереноса протона было известно значительно меньше [30–34]. Анализ спектрально-люминесцентных характеристик компонентов кислотно-основных систем показал, что излучательный переход в возбужденных продуктах многих реакций фотопереноса протона органических соединений разрешен [35]. Следовательно, флуоресцирующие продукты реакций фотопереноса протона так же, как и обычные флуорофоры, способны в соответствующих условиях усиливать проходящий через раствор свет. Это позволило рассматривать такие возбужденные продукты реакций фотопереноса протона как потенциальные генераторы лазерного излучения.

Впервые о фотохимическом лазере на основе межмолекулярной реакции фотопереноса протона 8-ацетиламино-пирен-1,3,6-трисульфоната натрия сообщил немецкий ученый Ф. П. Шефер в 1968 г. [36]. Он показал, что в щелочном водном растворе флуорофор в основном состоянии присутствует в виде трианиона, а в возбужденном состоянии в результате отщепления протона от N–H-группы образуется тетраанион (рис. 3). При ламповом возбуждении в нейтральном водном растворе автор наблюдал лазерное излучение трианиона, а в щелочном растворе – лазерное излучение тетрааниона. Спектр лазерного излучения щелочного раствора был смещен в длинноволновую область (на 125 нм) по сравнению с аналогичным спектром в нейтральном растворе, а длительность импульса излучения (1400 нс) была больше, чем в случае нейтрального раствора (250 нс) [37].

В течение первых пяти лет после открытия лазерного излучения органических соединений ученые-физики тестировали на лазерный эффект флуоресци-

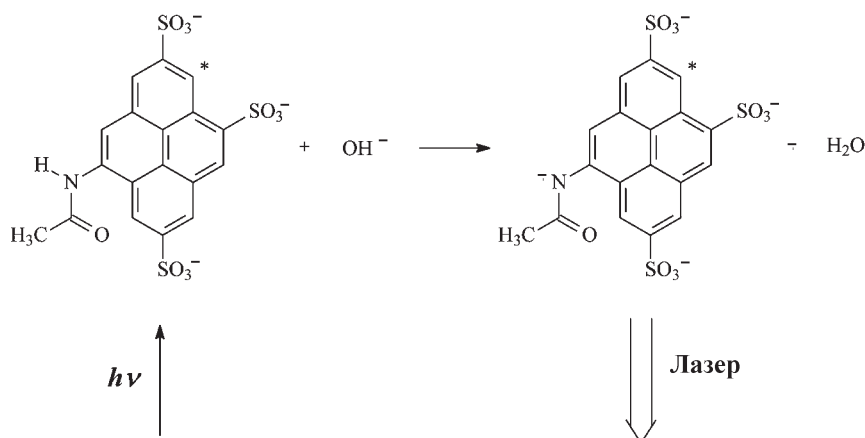


Рис. 3. Межмолекулярный фотоперенос протона и фотохимический лазер при возбуждении водного раствора 8-ацетиламино-пирен-1,3,6-трисульфата натрия с гидроксид-ионом

рующие соединения, имевшиеся в наличии, или, как говорят, «с полки». В 1970 г. американскими учеными Дж. Майером, И. Итцканом и Е. Кирстедом было получено лазерное излучение этанольного раствора салицилата натрия при лазерном возбуждении [38]. Авторы не идентифицировали природу частицы, генерирующей лазерное излучение, однако имевшиеся к тому времени и современные данные по флуоресценции салицилата натрия в этаноле позволяют отнести это излучение к продукту внутримолекулярного фотопереноса протона гидроксильной группы к атому кислорода карбоксильной группы [39, 40] и, таким образом, считать эту систему первым фотохимическим лазером на внутримолекулярном фотопереносе протона (рис. 4).

Впервые о лазерном излучении продукта внутримолекулярного фотопереноса протона с идентификацией структуры излучающей частицы сообщил в 1984 г. российский ученый В.В. Никифоров [41].

Его работа была посвящена изучению стимулированного испускания 2-(2-тозиламинофенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазола и 2-(2-тозиламинофенил) бензоксазола в этаноле. Генерирующие лазерное излучение частицы в этих системах получают в результате внутримолекулярного фотопереноса протона от атома азота аминогруппы фенильного кольца к атомам азота оксадиазольного и бензоксазольного циклов соответственно (рис. 5, 6).

В течение последующих двух десятилетий были созданы новые многочисленные фотохимические

лазеры на основе межмолекулярного и внутримолекулярного фотопереноса протона органических соединений. Эти системы были подробно рассмотрены Б.М. Ужиновым и С.И. Дружининым в детальном обзоре по фотохимическим лазерам [42].

После первых успешных экспериментов по фотохимическим лазерам на основе фотопереноса протона стало ясно, что для практического использования фотохимических лазеров важно, чтобы осуществлялось лазерное излучение не только продукта фотореакции, но и исходной формы. В 1983 г. С.И. Дружинин [43] показал, что характеристики излучения фотохимического лазера определяются свойствами обоих компонентов кислотно-основной системы, поскольку из-за перекрытия спектров вынужденного испускания компонентов на излучение продукта фотохимической реакции существенное влияние оказывает исходная форма, а на излучение исходной формы – продукт фо-

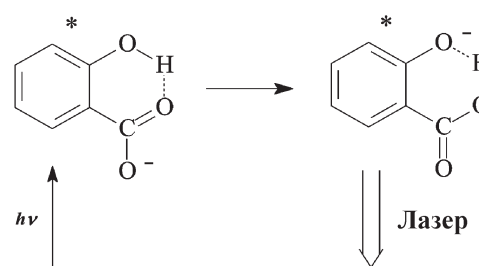


Рис. 4. Внутримолекулярный фотоперенос протона и фотохимический лазер при лазерном возбуждении салицилата натрия

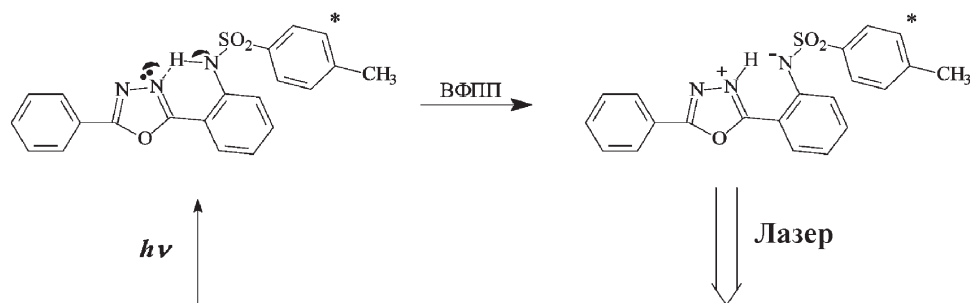


Рис. 5. Внутримолекулярный фотоперенос протона и фотохимический лазер в 2-(2-тозиламинофенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазоле

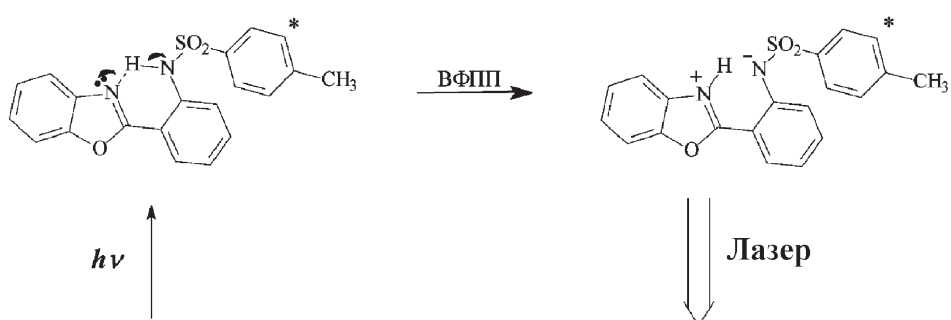


Рис. 6. Внутримолекулярный фотоперенос протона и фотохимический лазер в 2-(2-тозиламинофенил)бензоксазоле

тохимической реакции. Энергетическая схема фотохимического лазера является комбинацией 7-уровневых схем для исходного соединения и продукта фотореакции и в общем случае содержит 14 уровней.

Из вышесказанного следовало, что оптимальными кислотно-основными системами для фотохимических лазеров являются системы, в которых оба компонента таких систем генерируют лазерное излучение, и стало очевидно, что подбор таких систем представляет непростую задачу.

#### Прогнозирование излучательных свойств потенциальных активных сред для фотохимических лазеров – формулирование критериев подбора эффективных лазерных активных сред

В процессе исследования свойств лазеров на красителях многочисленными группами ученых изучались все новые классы органических соединений. С увеличением объема исследований потребовалось сначала испытать известные органические красители, а впоследствии и наладить целенаправленный синтез новых органических соединений – потенциальных источников лазерного излучения. В связи с этим для определения приоритетных направлений синтеза и эффективного предсказания излучательных свойств потен-

циального лазерного красителя в результате анализа параметров органических соединений и их лазерного эффекта постепенно формулировались правила целенаправленного подбора лазерных красителей.

Первые качественные критерии были сформулированы К. Дрексхейджем (США) в 1973 г. [1]. Он характеризовал лазерный краситель как органическое соединение обладающее:

- эффективным поглощением в первой полосе;
- высоким квантовым выходом флуоресценции;
- малым поглощением в возбужденном состоянии на длине волны накачки и генерации.

В 1975 г. российский ученый А.П. Симонов [44] ввел количественную оценку для ряда характеристик лазерных красителей. Согласно А.П. Симонову, основным критерием, определяющим возможность лазерного излучения органического соединения на некоторой частоте, является величина сечения вынужденного испускания  $\sigma_e$ . Сечение должно превышать пороговое значение, приближенно оцениваемое по формуле (2).

$$\sigma_e(\nu) = \frac{\Phi_{\text{фл}}}{8\pi c n^2 \nu_{\text{макс}}^2 \Delta\nu \tau_{\text{фл}}}, \quad (2)$$

где  $\nu_{\text{макс}}$ ,  $\Delta\nu$  – максимум и полуширина спектра флуоресценции,  $\Phi_{\text{фл}}$  – квантовый выход флуоресценции,  $\tau_{\text{фл}}$  – время жизни флуоресценции,  $n$  – показатель преломления растворителя,  $c$  – скорость света. Анализ величин сечения вынужденного испускания известных лазерных красителей позволил А.П. Симонову с сотрудниками определить пороговое значение  $\sigma_e$  для существования лазерного излучения органических соединений,  $\sigma_e > 5 \times 10^{-17} \text{ см}^2$  [45]. Российские ученые Г.В. Майер [46] и В.П. Зволинский [47] сформулировали квантово-химические критерии лазерного излучения органических соединений.

Наряду с величиной сечения вынужденного испускания  $\sigma_e$  продукта фотохимической реакции переноса протона эффективность излучения фотохимического лазера определяется термодинамическими и кинетическими параметрами реакции фотопереноса протона. На основании анализа известных лазерных систем с реакциями фотопереноса протона российскими учеными Б.М. Ужиновым и Л.К. Денисовым в 1980 г. были предложены следующие спектрально-кинетические критерии подбора систем для фотохимических лазеров на основе реакций фотопереноса протона [48].

1. Исходное (поглощающее свет и претерпевающее реакцию фотопереноса протона) соединение должно интенсивно поглощать свет в спектральной области возбуждения.

Коэффициент экстинкции на частоте возбуждения должен превышать  $10^4 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ .

2. Реакция фотопереноса протона должна иметь высокие скорость и эффективность (низкая эффективность конкурирующих процессов безызлучательной дезактивации).

Константы скорости межмолекулярного и внутримолекулярного фотопереноса протона должны превышать  $10^8 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{с}^{-1}$  и  $10^9 \text{ с}^{-1}$  соответственно.

3. Продукт реакции фотопереноса протона должен эффективно флуоресцировать.

Квантовый выход его флуоресценции не должен быть меньше 0,2.

4. Кислотно-основные свойства красителя должны существенно изменяться при возбуждении ( $\Delta pK_a > 1$ ), что обеспечивает протекание прямой реакции переноса протона в возбужденной исходной форме красителя и обратной реакции переноса протона в продукте в основном состоянии.

5. Излучательный переход в продукте реакции фотопереноса протона должен иметь малое радиационное время жизни флуоресценции ( $\tau_r < 10 \text{ нс}$ ).

6. Скорость обратной реакции переноса протона в основном состоянии должна существенно превышать суммарную скорость прямой реакции переноса протона в возбужденном состоянии и образования продукта переноса протона в основном состоянии в результате дезактивации возбужденного состояния.

7. Спектры  $S_n \leftarrow S_0$ ,  $S_n \leftarrow S_1$  и  $T_n \leftarrow T_1$  поглощения исходной формы красителя и продукта реакции фотопереноса протона должны иметь минимальное перекрытие со спектром флуоресценции продукта фотопереноса протона. Коэффициент поглощения на частоте лазерного излучения не должен превышать  $0,01 \text{ см}^{-1}$ .

8. Исходная форма красителя и продукт фотопереноса протона должны иметь низкую стационарную концентрацию молекул в триплетном состоянии, что обеспечивается малой константой скорости интеркомбинационной конверсии из состояния  $S_1$  и большой константой скорости интеркомбинационной конверсии из состояния  $T_1$ .

9. Исходная форма красителя и продукт реакции фотопереноса протона должны быть фотостабильны.

#### **Фотохимические лазеры как инструмент для расширения спектрального диапазона лазерной генерации органических соединений.**

Важной характеристикой активной лазерной среды наряду с эффективностью генерации лазерного излучения является величина перестраиваемого спектрального диапазона лазерного излучения. Системы, в которых протекают межмолекулярные релаксационные процессы, позволяющие получать в возбужденном состоянии две или несколько разных частиц, рассматривались исследователями как наиболее перспективные для получения перестраиваемого лазерного излучения в широком спектральном диапазоне. В 1987 г. Б.М. Ужинов показал, что возможность получения перестраиваемого в широком спектральном диапазоне лазерного излучения достигается в системах с переносом электронной энергии, если наряду с лазерным излучением донора наблюдается лазерное излучение акцептора, а также в системах с быстрыми обратимыми фотохимическими реакциями при условии одновременной генерации лазерного излучения исходной частицы и продукта реакции [35]. Благоприятное взаимное расположение спектров лазерного излучения компонентов в системах с фотопротолитическими реакциями создает условия для получения в селективном резонаторе лазерного излучения в широком спектральном диапазоне. Об этом красноречиво свидетельствует следующий экс-

периментальный факт. В этанольном растворе лазерного красителя кумарина 102 диапазон перестройки лазерного излучения составляет 41 нм. Добавление к этому раствору серной кислоты в концентрации, достаточной для протекания межмолекулярной реакции фотопереноса протона в возбужденном состоянии позволило Б.М. Ужинову с сотр. увеличить спектральный диапазон перестройки лазерного излучения с 41 до 116 нм [35]. Это произошло в результате появления наряду с лазерным излучением кумарина 102 (*M*) излучения продукта фотопереноса протона в другой спектральной области (рис. 7). Этот результат убедительно показал выгодные преимущества фотохимических лазеров перед обычными лазерами на красителях.

Однако число кислотно-основных систем, в которых наблюдается одновременно лазерное излучение обеих фотопротолитических форм, немногочисленно. В большинстве кислотно-основных систем наблюдается стимулированное испускание света только продукта реакции, что существенно снижает возможности получения расширенного диапазона перестройки излучения лазеров на красителях. Для преодоления этой трудности американский исследователь М. Каша [49] и российский ученый Б.М. Ужинов [35] в 1986–1987 гг. независимо друг от друга предложили использовать бинарные смеси, в которых один или оба компонента участвуют в фотопротолитических реакциях. Они использовали тот факт, что осуществление большого стоксова сдвига флуоресценции в результате адиабатических реакций фотопереноса протона позволяет подбирать бинарные растворы, в которых полоса флуоресценции одного из компонентов попадает в спектральный интервал между полосой по-

глощения и флуоресценции второго компонента. Это дало возможность создавать активные среды лазеров с расширенным диапазоном перестройки лазерного излучения в пределах суммарной полосы люминесценции компонентов бинарной смеси.

В результате детальных экспериментов с разными бинарными смесями Б.М. Ужинов с сотр. к 1987 г. доказал, что для существенного расширения диапазона перестройки лазерного излучения в бинарных смесях с фотопротолитическими реакциями необходимо выполнение следующих условий: во-первых, полосы флуоресценции должны быть смещены друг относительно друга так, чтобы суммарный контур усиления был заметно шире, чем полосы усиления каждого из компонентов, и, во-вторых, отсутствовал перенос энергии между компонентами смеси, т.е. полоса поглощения одного из компонентов не должна перекрываться с полосой флуоресценции другого [50]. При когерентном возбуждении вещества должны обладать существенным поглощением на длине волны возбуждения. При ламповом возбуждении спектры поглощения компонентов должны иметь минимальное перекрывание, чтобы более эффективно использовать энергию накачки.

#### Попытки получения лазерного излучения эксимеров и эксиплексов ароматических соединений.

Наряду с быстрыми реакциями фотопереноса протона, пригодными для использования в фотохимических лазерах, внимание исследователей привлекли быстрые реакции фотопереноса электрона и комплексообразования [4], в результате которых образуются соответственно эксиплексы и эксимеры ароматических соединений, представляющие идеальные частицы для получения лазерного излучения, поскольку являются неустойчивыми в основном электронном состоянии [51, 52]. Однако положительных результатов в этом направлении получено не было. В литературе описаны безуспешные попытки (начало 1970-х гг.) получить лазерный эффект на эксиплексах перилена и 9,10-замещенных антрацена [53], 1,3,6,8-тетрафенилпирена и 1,2,3,4-тетрафенилнафталина [54], эксимерах пирена и перилена [55].

Причину безуспешности попыток получения лазерного излучения эксиплексов и эксимеров установили в начале 1980-х годов российские ученые Б.М. Ужинов и С.А. Крашаков [56]. Оценив сечение вынужденного испускания в максимуме спектра флуоресценции эксимеров и эксиплексов по формуле (2),

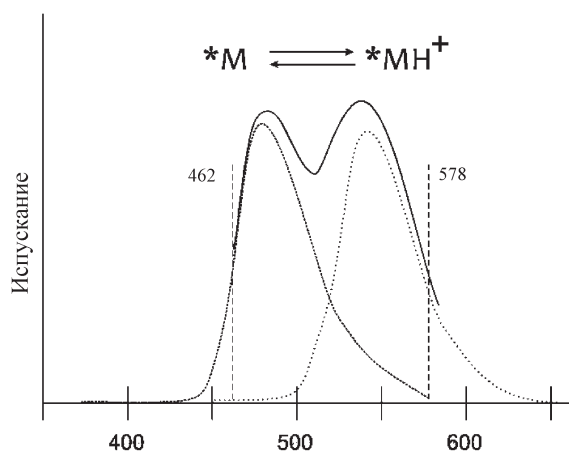


Рис. 7. Спектры флуоресценции и диапазон перестройки лазерного излучения кумарина 102 (*M*) и его протонированной формы (*MH*<sup>+</sup>)



и учитывая, что константы скорости образования межмолекулярных эксимеров и эксиплексов органических соединений близки к диффузионным, а квантовые выходы флуоресценции многих из них довольно высоки и  $k_{\text{фл}} \approx 10^6 - 10^7 \text{ с}^{-1}$ , они получили

$$\sigma_e \approx (0,06 - 0,5) \times 10^{-17} \text{ см}^2.$$

Необходимым условием генерации лазерного излучения органическим соединением является

$$\sigma_e > 5 \times 10^{-17} \text{ см}^2 [45].$$

Если  $\sigma_e \sim (1-5) \times 10^{-17} \text{ см}^2$ , при благоприятном расположении спектров  $S_1 \rightarrow S_n$  поглощения и флуоресценции в ряде случаев генерация, вероятно, также возможна.

Если  $\sigma_e < 10^{-17} \text{ см}^2$ , то генерация лазерного излучения принципиально невозможна.

Практически ни один из эксимеров или эксиплексов ароматических соединений, известных к тому времени, не удовлетворял этим требованиям. На основании вышеизложенных данных Б.М. Ужинов и С.А. Крашаков в 1982 г. сделали вывод о том, что получение лазерного излучения типичных меж- и внутримолекулярных эксимеров и эксиплексов является маловероятным [56]. Основной причиной этого, по мнению авторов, является запрещенность излучательного перехода из возбужденного состояния в основное в большинстве эксимеров и эксиплексов, следствием чего является большое время жизни, малые значения  $k_{\text{фл}}$  и  $\sigma_e$ . Несмотря на хорошие спектрально-люминесцентные и кинетические характеристики (большой квантовый выход и широкий спектр флуоресценции, высокая скорость образования) эксимеры и эксиплексы ароматических

соединений не рассматриваются в качестве перспективных объектов для получения эффективного лазерного излучения.

Таким образом, рассмотрение истории развития фотохимических лазеров на органических соединениях показывает, что наиболее перспективными адиабатическими реакциями в возбужденном состоянии, используемыми в фотохимических лазерах, в которых генерирующая лазерное излучение частица получается в результате реакции в возбужденном состоянии, являются реакции фотопереноса протона. В отличие от лазерной генерации красителя инверсная заселенность уровней в фотохимическом лазере возникает и между нулевыми колебательными подуровнями возбужденного и основного состояний генерирующей излучение частицы. Энергетическая схема фотохимического лазера является комбинацией 7-уровневых схем для исходного соединения и продукта фотореакции и содержит в общем случае 14 уровней. В случае генерации лазерного излучения обоими компонентами кислотно-основной системы спектральный диапазон перестройки излучения существенно возрастает по сравнению с диапазоном перестройки исходного соединения. Весьма положительную роль сыграла идея об использовании бинарных смесей красителей с фотохимическими реакциями переноса протона, что позволило существенно расширить спектральный диапазон перестройки лазерного излучения. Эксимеры и эксиплексы, образующиеся в результате реакций переноса электрона и комплексообразования в возбужденном состоянии, не могут рассматриваться в качестве перспективных объектов для получения лазерного излучения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schaefer F. P. Dye Lasers. 3rd. ed. N.Y.;L. 1990.
2. Кузнецов А. С., Богатова Т. В., Ужинов Б. М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2012. **53**. С. 133.
3. Кузьмин М. Г. // Доклады АН СССР. 1963. **151**. С. 1371.
4. Деркачева Л. Д. // Опт. спектр. 1963. **15**. С. 138.
5. Степанов Б. И., Рубинов А. Н. // Журн. прикл. спектр. 1967. **7**. С. 507.
6. Sorokin P. P., Lankard J. R. // IBM J. Res. Dev. 1967. **11**. P. 130.
7. Weller A. // Z. Phys. Chem. N. F. 1958. **17**. P. 224.
8. Weller A. // Faraday Discussions. 1959. **27**. P. 28.
9. Weller A. // Progress in Reaction Kinetics. 1961. P. 187.
10. Forster T. // Z. Elektrochem. 1950. **54**. 1. P. 42.
11. Б. М. Ужинов, Чан Динь Тоай, М. Г. Кузьмин. // Журн. прикл. спектр. 1970. **12**. С. 476.
12. Мартынов И. Ю., Поспелова М. А., Ужинов Б. М., Кузьмин М. Г. // Журн. прикл. спектр. 1972. **17**. С. 914.
13. Мартынов И. Ю., Ужинов Б. М., Кузьмин М. Г. // Журн. прикл. спектр. 1974. **20**. С. 495.
14. Мартынов И. Ю., Ужинов Б. М., Кузьмин М. Г. // Журн. прикл. спектр. 1975. **22**. С. 80.
15. Рубеко Л. М., Ужинов Б. М. // Журн. прикл. спектр. 1979. **30**. С. 470.
16. Мартынов И. Ю., Демяшкевич А. Б., Ужинов Б. М., Кузьмин М. Г. // Усп. химии. 1977. **46**. С. 3.
17. Harris C. M., Selinger B. K. // J. Phys. Chem. 1980. **84**. P. 891.
18. Lahiri S. C. // J. Sci. Ind. Res. 1979. **38**. P. 492.
19. Weller A. // Z. Phys. Chem. N. F. 1958. **18**. P. 163.
20. Shin-ichi Nagaoka, Umpei Nagashima // Chem. Phys. 1989. **136**. P. 153.
21. El-Sayed M. A., Barbara P., Nicol M. // J. Phys. Chem. 1991. **95**. P. 10215.

22. Klopffer W. / Intramolecular Proton Transfer in Electronically Excited Molecules, in Advances in Photochemistry. N.Y.;L., 1977. P. 311.
23. Formosinho S. J., Arnaut L. G. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1993. **75**. P. 21.
24. Forster T., Kasper K. // Z. Phys. Chem. N.F. 1954. P. 275.
25. Балтрон Д., Коул Д. / Возбужденные состояния в органической химии / Под ред. М.Г. Кузьмина. М., 1978.
26. Stevens B. // Spectrochim. Acta. 1962. **18**. P. 439.
27. Weller A. // Pure Appl. Chem. 1968. **16**. P. 115.
28. Stevens B. / Photoassociation in Aromatic Systems, in Advances in Photochemistry. N.Y.;L., 1971. P. 161.
29. Beens H., Knibbe H., Weller A. // J. Chem. Phys. 1967. **47**. P. 1183.
30. Mordzinski A., Kuehnle W. // J. Phys. Chem. 1986. **90**. P. 1455.
31. Huston A. L., Scott G. W. // J. Phys. Chem. 1987. **91**. P. 1408.
32. Grellmann K. H., Mordzinski A., Heinrich A. // Chem. Phys. 1989. **136**. P. 201.
33. Sepiol J., Bulska H., Grabowska A. // Chem. Phys. Lett. 1987. **140**. P. 607.
34. Parthenopoulos D. A., McMorro D., Kasha M. // J. Phys. Chem. 1991. **95**. P. 2668.
35. Ужинов Б. М. / Дис. ... докт. хим. наук. М., 1987.
36. Schafer F. P. Report in International Quantum Electronics Conference. Miami. 1968.
37. Schafer F. P. // Angew. Chem. 1970. **82**. P. 25.
38. Myer J. A., Itzkan I., Kierstead E. // Nature. 1970. **225**. P. 544.
39. Kovi P. J., Miller C. L., Schulman S. // Anal. Chim. Acta. 1972. **61**. P. 7.
40. Acuna A.U., Amat-Guerri F., Catalan J., Costela A., Figuera J.M., Munoz J.M. // Chem. Phys. Lett. 1986. **132**. P. 567.
41. Нукифоров В.В. / Дис. ... канд. физ.-матем. наук. М., 1984.
42. Дружинин С. И., Ужинов Б. М. // Усп. хим. 1998. **67**. С. 140.
43. Дружинин С.И. / Дис. ... канд. хим. наук. М., 1983.
44. Симонов А.П. / Дис. ... докт. физ.-матем. наук. М., 1975.
45. Абакумов Г. А., Местечкин М. М., Полтавец В. Н., Симонов А. П. // Квантовая электроника. 1978. **5**. С. 1975.
46. Майер Г. В. / Дис. ... докт. физ.-матем. наук. Томск, 1987.
47. Зволинский В. П. / Дис. ... докт. хим. наук. М., 1994.
48. Ужинов Б. М., Денисов Л. К. // Хим. гетероцикл. соед. 1980. **6**. С. 723.
49. Kasha M. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. 1986. **82**. P. 2379.
50. Акимов А. И., Королькова Н. В., Курохтин Н. В., Левин М. Б., Рева М. Г., Ужинов Б. М., Фадеев В. В. // Квантовая электроника. 1988. **15**. С. 1001.
51. Birks J. B. / Photophysics of organic molecules. N.Y., 1970.
52. Froehlich P., Wehry E. L. / Article in Modern Fluorescence Spectroscopy. N.Y.;L., 1976. P. 319.
53. Hammond P. R., Hughes R. S. // Nature Phys. Sci. 1971. **231**. P. 59.
54. Rulliere C., Danariez-Roberge M. M. // Can. J. Phys., 1974. **52**. P. 1339.
55. Rulliere C., Danariez-Roberge M. M. // Can. J. Phys., 1973. **51**. P. 418.
56. Крашаков С. А., Ужинов Б. М. // Квантовая электроника. 1982. **9**. С. 2346.

Поступила в редакцию 24.03.11

## THE HISTORY OF DYE LASERS DEVELOPMENT. II. THE PHOTOCHEMICAL LASERS – IMPORTANT STAGE OF DYE LASERS DEVELOPMENT

A.S. Kuznetsov, T.V. Bogatova, B.M. Uzhinov

In the present paper of the cycle “The history of dye lasers development” the evolution of the conception of excited state photochemical lasers has been considered. First research works on the excited state inter- and intramolecular proton transfer lasers and attempts in achieving laser action of excimers and exciplexes have been analyzed.

**Ключевые слова:** *history of chemistry, photochemical laser, dye laser.*

**Сведения об авторах:** Кузнецов Александр Сергеевич – аспирант химического факультета МГУ; Богатова Татьяна Витальевна – ст. преподаватель кафедры физической химии, канд. хим. наук; Ужинов Борис Михайлович – глав. науч. сотр. кафедры химической кинетики, докт. хим. наук (uzhinov@light.chem.msu.ru).