

Фотохимические лазеры на основе реакций фотопереноса протона органических соединений

Б.М.Ужинов, С.И.Дружинин

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119899 Москва, Ленинские горы, факс (095) 932–8846

Рассмотрены реакции фотопереноса протона в органических соединениях и фотохимические лазеры на их основе. Описан принцип действия фотохимического лазера. Определены критерии подбора кислотно-основных систем для активных сред фотохимических лазеров. Приведен список кислотно-основных лазерных систем, условия получения и характеристики излучения фотохимических лазеров. Проанализированы специфические потери в фотохимических лазерах. Описаны способы расширения спектрального диапазона перестраиваемого излучения фотохимических лазеров.

Библиография — 134 ссылки.

Оглавление

I. Введение	140
II. Схема действия фотохимического лазера на основе реакций фотопереноса протона	141
III. Критерии подбора кислотно-основных систем для активных сред фотохимических лазеров	146
IV. Кислотно-основные лазерные системы	146
V. Потери в фотохимических лазерах	151
VI. Перестраиваемые фотохимические лазеры	151

I. Введение

Лазерное излучение — это испускание света при переходе возбужденных молекул в основное электронное состояние. Испускание света стимулируется внешним электромагнитным полем в условиях оптического резонатора. Явление усиления света с помощью эффекта вынужденного испускания излучения получило название «лазер» от аббревиатуры английского выражения «light amplification by stimulated emission of radiation». Среди многочисленных типов лазеров, используемых в различных областях науки и техники, особое место занимают лазеры на органических соединениях (красителях).¹ Преимуществами лазеров на красителях перед другими типами лазеров являются возможность плавно и непрерывно перестраивать длину волны лазерного излучения в широком диапазоне (до 100 нм) и получать многополосное излучение, использующееся для решения ряда практически важных задач (в частности, при зондировании атмосферы, в многоимпульсной многоцветной спектроскопии и т.д.), а также высокий коэффициент усиления испускаемого света активной средой.² Лазеры на красителях являются основ-

ным источником импульсов пико- и фемтосекундной длительности.³ Возможность получения фемтосекундных импульсов определяется существованием высокоэффективно усиливающей среды с широким спектральным диапазоном перестройки лазерного излучения. В лазерах на красителях с адиабатическими фотохимическими реакциями можно существенно расширить спектральный диапазон перестройки лазерного излучения (до 220 нм).⁴

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 адиабатической фотохимической реакции (фотохимический лазер). Закономерности излучения лазеров на красителях первого типа рассмотрены в многочисленных обзорах и оригинальных публикациях.^{5–11} Среди адиабатических фотохимических реакций органических соединений наиболее изучены реакции фотопереноса электрона и протона.¹² В результате реакций фотопереноса электрона образуются возбужденные комплексы с переносом заряда — эксиплексы.¹³ Излучательный переход в эксиплексах частично запрещен, поэтому получение лазерного излучения продуктов реакций фотопереноса электрона и, следовательно, создание фотохимических лазеров на их основе является достаточно проблематичным.¹⁴ Излучательный переход в возбужденных продуктах многих реакций фотопереноса протона органических соединений разрешен.¹⁵ Такие возбужденные продукты являются потенциальными генераторами лазерного излучения.

Б.М.Ужинов. Доктор химических наук, заведующий лабораторией фотоники лазерных сред кафедры химической кинетики Химического факультета МГУ. Телефон: (095) 939–2685.

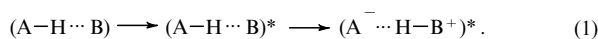
Область научных интересов: фотохимия, химическая кинетика, химия возбужденных молекул, лазеры, спектроскопия, люминесценция, фотохромизм.

С.И.Дружинин. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. E-mail: druzh@comp.chem.msu.su
Область научных интересов: фотохимия, химическая кинетика, лазеры, молекулярная оптика, математическое моделирование.

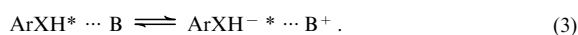
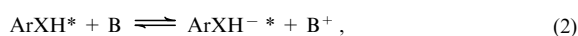
Дата поступления 5 ноября 1997 г.

II. Схема действия фотохимического лазера на основе реакций фотопереноса протона

Реакции фотопереноса протона в органических соединениях осуществляются по статическому и динамическому механизмам. В первом случае реакция происходит «мгновенно» при возбуждении образованного в основном состоянии комплекса с водородной связью донора и акцептора протона

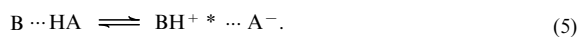
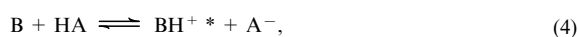


Во втором случае осуществляется взаимодействие возбужденной молекулы ароматического соединения с молекулой основания или с молекулой кислоты. Флуорофоры, способные принимать участие в кислотно-основном взаимодействии, можно разделить на две группы. К первой группе относятся флуорофоры-доноры протона $ArXH$, кислотность которых увеличивается при возбуждении. Реакция с возбужденным основанием B происходит по схеме



Большинство соединений, относящихся к этой группе, имеет ароматический радикал Ar , связанный одинарной связью с протонодонорной группой XH ($X = O, S, NR$ и NR_2^+).^{16–19} Кинетические и термодинамические параметры реакции (2) и спектрально-кинетические характеристики форм $ArXH$ и ArX^- известных лазерных кислотно-основных систем приведены в табл. 1.

Ко второй группе относятся флуорофоры-акцепторы протона, увеличивающие свою основность при возбуждении



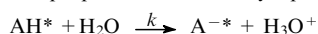
В основаниях такого типа π -система молекулы связана двойной связью с протоноакцепторным центром, который может быть экзоциклическим или эндоциклическим.

К органическим основаниям с экзоциклическим протоноакцепторным центром относятся ароматические карбонильные соединения (альдегиды, кетоны), а также их иминоаналоги. Органические карбонильные соединения — слабые основания.²⁸ При возбуждении их основность возрастает.²⁹ Константы скорости протонирования аминкумаринов в возбужденном состоянии в растворах близки к диффузионным.²⁹ Константы скорости протонирования карбоновыми кислотами производных пиридина и оксазола в возбужденном состоянии меньше, чем константы скорости диффузионно-ограниченных реакций на 1 и 2 порядка соответственно.^{30, 31} Фотопротонирование пиридинов и оксазолов происходит как по статическому (реакция (5)), так и по динамическому механизму (реакция (4)).^{30, 31} Параметры реакций (4) и (5), а также спектрально-кинетические характеристики форм B и BH^+ известных лазерных кислотно-основных систем приведены в табл. 2.

Ароматические S -основания имеют низкую основность. Они протонируются в основном состоянии только в концентрированных сильных кислотах. Кислотно-основное взаимодействие в возбужденном состоянии приводит к тушению флуоресценции. Возбужденные продукты в этой реакции не образуются.^{43, 44}

Существует большое количество органических соединений, молекулы которых содержат протонодонорные и протоноакцепторные группы, связанные внутримолекулярной водородной связью.^{45–48} При возбуждении таких соединений происходит увеличение протонодонорной и протоноакцепторной способности этих реакционных центров молекулы, в результате чего осуществляется внутримолекулярный фотоперенос протона. Реакции этого типа можно отнести к реакциям статического фотопереноса протона. Кинетические и термодинамические параметры реакций внутримолекулярного фотопереноса протона, а также спект-

Таблица 1. Спектрально-люминесцентные характеристики сопряженных кислотно-основных форм красителей для фотохимических лазеров и параметры реакции межмолекулярного фотопереноса протона



Краситель	АН, А [−]	λ_a , нм	ε , моль ^{−1} ·л·см ^{−1}	λ_f , нм	ϕ_f , %	τ , нс	k , моль ^{−1} ·л·нс ^{−1}	$pK_a^* - pK_a$	Ссыл- ки
2-Нафтол	АН	327 ^a	3.08 ^a	357 ^a	40 ^b	7.9	0.075 ^c	2.78 ^d	17
	А [−]	345 ^a	1.78 ^a	418 ^a	57 ^b	9.0	46	−6.79	17
7-Гидроксинафталин-1,3-ди- сульфонат калия	АН	337	1.69 ^e	385	—	10.5	> 5 ^c	0.76 ^d	23
	АН	—	—	388	—	14.5	3.8 ^c	0.60 ^d	24
	А [−]	359	3.38 ^e	470	—	15.5	< 200	−8.34	23
	А [−]	389	—	458	—	26.2	16	−7.29	24
8-Гидроксипирен-1,3,6-три- сульфонат натрия	АН	402 ^f	19.2 ^f	441	—	5.2	8.0 ^c	1.28 ^d	26
	АН	—	—	—	70	4.8	6.1 ^c	0.95 ^d	27
	А [−]	453 ^f	18.2 ^f	510	85	5.3	115	—	26
	А [−]	—	—	—	85	6.0	55	−6.45	27
8-Ацетиламинопирен-1,3,6- трисульфат натрия ^g	АН	371	28	443	—	4.0	1.48	6.9 ^d	19
	А [−]	408	20	553	85	5.0	2.1 · 10 ^{−9} ^c	−7	19
Гидросульфат 1,3-дисульфо-7-нафтиламмония	АН	281	5.55	345	—	15	20 ^c	< −4.7 ^d	22
	А [−]	350	3.96	450	84	14.7	< 10 ^{−4}	< −7.6	22

Примечание. Здесь и в табл. 2 и 3 приняты следующие обозначения: λ_a — максимум спектра поглощения, λ_f — максимум спектра флуоресценции, ε — коэффициент экстинкции максимума спектра поглощения, ϕ_f — квантовый выход флуоресценции, τ — время жизни флуоресценции.

^a Из работы²⁰. ^b Из работы²¹. ^c Константа скорости мономолекулярной реакции таутомеризации или псевдомономолекулярной реакции с растворителем (с^{−1}). ^d pK_a^* . ^e Из работы²². ^f Из работы²⁵. ^g Реакция (2) с ионом OH^- .

Таблица 2. Спектрально-люминесцентные характеристики сопряженных кислотно-основных форм красителей для фотохимических лазеров и параметры реакции межмолекулярного фотопереноса протона (4) в этаноле.

Краситель	АН, А [–]	λ_a , нм	ε , моль ^{–1} ·л·см ^{–1}	λ_f , нм	φ_f , %	τ , нс	Реагент	k , моль ^{–1} ·л·нс ^{–1}	$pK_a^* - pK_a$	Ссыл- ки
N-Фенилакридон	B	399	—	406	100	12	H ₃ O ⁺	7.4 ^a	2.05 ^b	33
	BH ⁺	427	—	450	—	—			2.92	33
3-Метоксибензантрон	B	445	24.3 ^c	547	57	7.8	H ₃ O ⁺	6.4 ^a	2.2 ^b	33
	BH ⁺	585	—	640	28	3.8			5.85	33
2,3,6,7-Тетрагидро- 1H,5H-бензопирано- [6,7,8-ij]хинолизин-11-он	B	389 ^d	21.5 ^d	470	95	4.52	EtOH ₂ ⁺	4.33		35
	BH ⁺	—	—	533	40	—			5.51 ^e	35
9-Метил-2,3,6,7-тетра- гидро-1H,5H-бензопирано- [6,7,8-ij]хинолизин-11-он	B	396 ^d	25.0 ^d	470	83	4.36	EtOH ₂ ⁺	3.56		35
	BH ⁺	—	—	530	47	5.45 ^f			5.14 ^e	35
5H-5-Имино-9-диэтил- аминобензо[a]фенокса- зин	B	510	—	605	—	1.85	EtOH	0.04 ^g	3	38
	BH ⁺	625	—	660 ^h	22 ⁱ	1.3 ^h			1.5 ^j	38
	BH ⁺	633	77.5	672	—	—				34
2-(4-Пиридил)-5-фенил- оксазол	B	322 ^k	24.5 ^k	400 ^k	46	2.12	AcOH	0.314	8.27 ^l	30
	BH ⁺	370 ^k	24.5 ^k	475 ^k	59				8.44 ^e	30
2-(4-Пиридил)-5-(4-ме- токсифенил)оксазол	B	335 ^k	21.5 ^k	447 ^k	91	2.45	AcOH	0.501	8.78 ^l	30
	BH ⁺	399 ^k	21.0 ^k	550 ^k	64	3.08			10.04 ^e	30
2-(2-Хинолил)-5-фенил- оксазол	B	350 ^k	21.5 ^k	423 ^k	61	1.89	AcOH	0.175	8.85 ^l	30
	BH ⁺	412 ^k	18.5 ^k	515 ^k	73	3.66			9.01 ^e	30
2-(4-Хинолил)-5-фенил- оксазол	B	350 ^k	18.5 ^k	437 ^k	63	1.87	AcOH	0.263	8.04 ^l	30
	BH ⁺	412 ^k	23.9 ^k	525 ^k	45	2.18			9.01 ^e	30
1,4-Бис(5-фенилокса- зол-2-ил)-бензол ⁿ	B	360	47.2 ^m	420	93 ^m	1.4 ^m	CF ₃ COOH	—		42
	BH ⁺	—	—	486	—	—			6.78 ^l	42
1,4-Бис[5-(4'-метилфе- нил)оксазол-2-ил]бен- зол ⁿ	B	362	51.1 ^m	430	93 ^m	1.5 ^m	CF ₃ COOH	—		42
	BH ⁺	—	—	500	—	—			6.83 ^l	42

^a $k_1/(1 + k_{-1}\tau_0^0)$ из работы ³². ^b pK_a^* . ^c Из работы ³². ^d Из работы ³⁴. ^e По циклу Ферстера ³⁶ с использованием спектров поглощения. ^f Из работы ³⁷. ^g Константа скорости мономолекулярной реакции таутомеризации или псевдомономолекулярной реакции с растворителем (нс^{–1}). ^h Ионная пара. ⁱ Из работы ³⁹. ^j pK^* равновесия ионная пара – комплекс с Н-связью. ^k Из работы ⁴⁰. ^l По циклу Ферстера ³⁶ с использованием спектров флуоресценции. ^m В циклогексане. ⁴¹ ⁿ В диоксане реакция (5).

рально-кинетические характеристики известных лазерных систем такого типа приведены в табл. 3.

Межмолекулярные реакции фотопереноса протона, в результате которых образуются эффективно флуоресцирующие частицы, широко распространены (см. табл. 1, 2). Соединения с высоким квантовым выходом флуоресценции продукта внутримолекулярного фотопереноса протона немногочисленны.^{59, 61–64} Флуоресцирующие продукты реакций фотопереноса протона так же, как и обычные флуорофоры, способны в соответствующих условиях усиливать проходящий через раствор свет.

В ряде работ, выполненных в период с 1960 по 1964 г., показана возможность усиления света растворами красителей,⁶⁵ обсуждены принципы получения лазерного излучения в результате синглет-синглетных электронно-колебательных переходов в молекуле антрацена.⁶⁶ Были выполнены некоторые теоретические расчеты генерации лазерного излучения, учитывающие колебательную структуру электронных уровней красителей,^{67, 68} проведен детальный анализ процессов, происходящих при возбуждении сложных молекул, в том числе процессов стимулированного испускания света.^{69, 70} В 1964 г. обнаружено небольшое усиление света при фотооблучении раствора перилена в бензоле.⁷¹

Впервые лазерное излучение органических соединений наблюдалось двумя группами исследователей независимо друг от друга.^{72, 73} Хронологически первый лазер на краси-

теле был создан Сорокиным и Ланкардом⁷³ в 1966 г. При возбуждении раствора комплекса фталоцианина с хлоридом алюминия в этаноле излучением рубинового лазера лазерное излучение возникало в результате электронных переходов в органическом лиганде металлокомплекса. В настоящее время лазерное излучение красителей может быть получено в спектральной области от 322 (см.⁷⁴) до 1800 нм (см.¹⁰) с высоким коэффициентом преобразования (71% для родамина 6Ж в EtOH⁷⁵ и 78% для красителя ЛКК-756 в MeCN⁷⁶). Наиболее эффективными лазерными красителями являются ариазолы, кумариновые, ксантеновые, оксазиновые и полиметиновые.⁷ Активные среды лазеров на красителях представляют собой жидкие растворы красителей,^{1, 5} твердые растворы в полимере⁷⁷ и газообразные смеси паров красителей с буферными газами.⁷⁸

Раствор органического соединения способен генерировать лазерное излучение, если его оптическая плотность ($-k_a(v)x$) на некоторой частоте v меньше нуля (отрицательное поглощение)⁷⁹

$$\ln \left[\frac{I_0(v)}{I(v)} \right] = -k_a(v)x,$$

где $I_0(v)$ и $I(v)$ — интенсивности потока излучения до и после прохождения светом слоя раствора толщиной x , $k_a(v)$ — коэффициент усиления среды.

Таблица 3. Параметры реакции внутримолекулярного фотопереноса протона в молекулах красителей для фотохимических лазеров, спектрально-люминесцентные характеристики исходной формы (N) и таутомера (T)

Лазерный краситель	Форма	Растворитель	λ_a , нм	ϵ , моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹	λ_f , нм	ϕ_f , %	τ , нс	$pK_a^* - pK_a$	Ссылки
Салицилат натрия	N	EtOH	298	4.2	—	—	—	—	41
	T				405	27	26 ^a	—	41
Салициламид	N	ДМФА	305	—	—	—	—	—	49
	T				438	27	2.6	—	49
3-Гидроксифлавоон	N ^b	MeOH	344	16.35	405	—	1.24	—9.61 ^c	51
	T				—	—	—	4.08 ^d	51
	N ^f	Метилциклогексан	—	25 ^h	531	—	2.34	—12.3 ^e	51
	T ^g				410	—	—	—	50
	T ^g				526	36	3	—	53
2,2'-Бипиридил-3,3'-диол	N ⁱ	3-Метилпентан	360 ^j	17.5 ^j	—	< 0.01	6.6 ^a	—	55
	T				513	31	3.2	—	54
2-(Бензимидазол-2-ил)-фенол	N	Диоксан	333	28.0 ^k	350	—	—	—15.1 ^e	57
	T				468	65	4.2	—	57
	N	MeCN	331	22.1 ^k	354	—	—	—13.9 ^e	57
	T				463	55	3.7	—	57
	N	ДМФА	333	27.5 ^k	354	30	1.4	—13.9 ^e	57
	T				463	72	4.1	—	57
	N	MeOH	329	28.0 ^k	351	37	1.5	—8.0 ^e	57
	T				405	57	3.8	—	57
2-(Бензимидазол-2-ил)-4-метилфенол	N	Диоксан	339	22.8 ^k	352	5	1.5	—16.7 ^e	57
	T				489	65	4.5	—	57
2-(Бензимидазол-2-ил)-4-фторфенол	N	MeCN	339	24.1 ^k	359	—	—	—14.5 ^e	57
	T				478	73	4.7	—	57
2-(Бензимидазол-2-ил)-4-метоксифенол	N	Диоксан	341	20.2 ^k	368	7	1.9	—17.4 ^e	57
	T				530	48	4.2	—	57
2,5-Бис(бензимидазол-2-ил)-гидрохинон	N	»	345	34.0 ^k	358	6	2.0	—18.6 ^e	57
	T				525	39	3.4 ¹	—	57
	N	MeCN	342	19.6 ^k	369	6	1.8	—16.3 ^e	57
	T				517	18	3.4	—	57
	N	ДМФА	347	22.0 ^k	381	8	1.8	—15.1 ^e	57
	T				525	21	2.6	—	57
4-Метокси-3,6-бис(бензоксазол-2-ил)фенол	N ^m	MeTГФ	381	24.7	445 ⁿ	35	—	—8.9 ^e	59
	T				548	50	4.6	—	59
<i>n</i> -Толуол-[2-(5-фенил-1,3,4-оксадиазол-2-ил)]сульфанилид	N	EtOH	312	12.5	330	—	—	—22.4 ^e	60
	T				510	3	0.90	—	60

^a Радиационное время жизни флуоресценции. ^b Константа скорости фотопереноса протона (k) > 8000 нс⁻¹ (см. ⁵⁰). ^c Депротонирование. ^d Протонирование. ^e По циклу Ферстера ³⁶ с использованием спектров флуоресценции. ^f $k = 4200$ нс⁻¹. ^g $k = 30$ нс⁻¹ в циклогексане. ^h В циклогексане. ⁱ $k > 7000$ нс⁻¹. ^j Из работы ⁵⁴. ^k Из работы ⁵⁶. ^l Из работы ⁵⁸. ^m $k = 20$ нс⁻¹. ⁿ Для 1,4-диметокси-2,5-бис(2-бензоксазол-лил)бензола.

В простейшем случае двухуровневой схемы $k_a(v)$ описывается уравнением

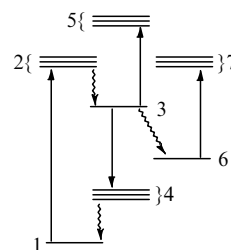
$$k_a(v) = \frac{h\nu}{v} [N_2 B_{21}(v) - N_1 B_{12}(v)],$$

где N_1 и N_2 — заселенности нижнего (1) и верхнего (2) уровней, $B_{12}(v)$ и $B_{21}(v)$ — вероятности поглощения и вынужденного испускания (коэффициенты Эйнштейна для вынужденных переходов) соответственно, v — скорость света в среде. Вместо $B(v)$ чаще пользуются сечением вынужденных переходов

$$\sigma(v) = \frac{h\nu}{v} B(v).$$

Коэффициенты Эйнштейна, сечения поглощения и вынужденного испускания одинаковы, т.е.

$$B_{12}(v) = B_{21}(v) \text{ и } \sigma_{21}(v) = \sigma_{12}(v).$$

**Рис. 1.** Схема энергетических уровней молекулы лазерного красителя.

Условие генерации лазерного излучения

$$k_a(v) = N_2\sigma_{21}(v) - N_1\sigma_{12}(v) = \sigma_{21}(v)(N_2 - N_1) > 0$$

выполняется при $N_2 > N_1$, т.е. при наличии в системе инверсной (по отношению к тепловой) заселенности уровней. В системе с двумя уровнями при оптической накачке этого добиться невозможно. Генерация лазерного излучения известными в настоящее время лазерными системами происходит по трех- (1–3) и четырехуровневой (1–4) схемам (рис. 1). Оптические переходы происходят между уровнями 1–2 и 3–4. Система возбуждается с нижнего колебательного подуровня основного электронного состояния (уровень 1) на высокие колебательные подуровни первого возбужденного электронного состояния (уровень 2). Нижний лазерный уровень (уровень 4) составляют высокие колебательные подуровни основного электронного состояния красителя, верхний лазерный уровень (уровень 3) — нулевой колебательный подуровень первого возбужденного электронного состояния. Переходы между уровнями 2–3 и 4–1 происходят безызлучательно (константа скорости этих процессов $\sim 10^3$ нс $^{-1}$) и представляют собой колебательную релаксацию в возбужденном и основном электронных состояниях соответственно. Поскольку высокие колебательные подуровни основного состояния при комнатной температуре практически не заселены, то при возбуждении системы светом даже относительно малой мощности концентрация возбужденных молекул, находящихся на уровне 3 (N_3), превысит концентрацию молекул, находящихся на уровне 4 (N_4). В этом случае в системе наблюдается инверсная заселенность уровней 3 и 4 ($N_3 > N_4$). Инверсная заселенность нулевых колебательных подуровней основного и возбужденного состояний не может быть достигнута. Помимо этих процессов в лазерных красителях происходят оптические переходы с уровня 3 в высшие синглетные состояния молекулы (на уровень 5), интеркомбинационные переходы в триплетное состояние (на уровень 6) и оптические переходы с уровня 6 на высшие триплетные уровни молекулы (на уровень 7), а также фотохимический распад красителя. Для системы, описываемой этой схемой, коэффициент усиления среды определяется уравнением

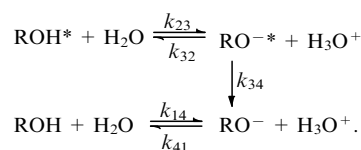
$$k_a(v) = N_2[\sigma_{34}(v) - \sigma_{35}(v)] - N_1\sigma_{12}(v) - N_6\sigma_{67}(v) - \sum_i N_{p_i}\sigma_{p_i}(v) - k_w(v), \quad (6)$$

где цифры в нижнем индексе указывают номер уровня, N_{p_i} и $\sigma_{p_i}(v)$ — заселенность уровней и сечение поглощения фотопродукта p_i на частоте v , $k_w(v)$ — коэффициент постоянных потерь. Спектральные критерии отбора красителей для получения эффективного лазерного излучения сформулированы в работах^{80,81}.

Идея получения инверсной заселенности электронных состояний в результате адиабатической реакции органических соединений в возбужденном состоянии высказана практически одновременно в работах Деркачевой⁸² и Кузьмина⁸³ (за 3 года до появления первого лазера на красителях⁷³). Предполагалось, что фотохимические реакции диссоциации, изомеризации, комплексообразования, димеризации, полимеризации, окислительно-восстановительные процессы могут быть адиабатическими.⁸³ В предложенной четырехуровневой схеме^{82,83} уровням 1 и 2 (см. рис. 1) соответствуют основное и возбужденное состояния исходной формы красителя, участвующего в реакции, уровням 3 и 4 — возбужденное и основное состояния продукта фотопереноса протона. В этом случае роль безызлучательных релаксационных процессов (переходы между уровнями 2–3 и 4–1) выполняют прямая реакция в возбужденном состоянии и обратная реакция в основном состоянии соответственно. Существенным для генерации лазерного излучения является

изменение константы равновесия в возбужденном состоянии по сравнению с основным.⁸³

Деркачева⁸² рассмотрела механизм получения лазерного излучения продуктов фотопролитических реакций ароматических спиртов в воде, протекающих по следующей схеме:



Величина k_{34}^{-1} — время жизни возбужденного продукта фотореакции. Авторы работ^{82,83} считали, что необходимым условием для генерации лазерного излучения является достижение инверсной заселенности между нулевыми колебательными подуровнями возбужденного и основного состояний RO^- . Разность заселенностей этих состояний в стационарных условиях определяется уравнением⁸²

$$[\text{RO}^-] - [\text{RO}^-] = [\text{ROH}] \left[\frac{\alpha k_{23}/k_{34}}{1 + k_{32}[\text{H}_3\text{O}^+]/k_{34}} \times \left(1 - \frac{1}{k_{41}[\text{H}_3\text{O}^+]/k_{34}} \right) - \frac{k_{14}}{k_{41}[\text{H}_3\text{O}^+]} \right],$$

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

Для обеспечения инверсной заселенности уровней продукта реакции ($[\text{RO}^-] > [\text{RO}^-]$) необходимо выполнение двух условий: 1) $[\text{H}_3\text{O}^+] > k_{34}/k_{41}$; 2) достаточно интенсивное возбуждение, определяющее величину α , а также большая величина k_{23} , что обеспечивает большую скорость образования возбужденных молекул депротонированной формы. В случае кислотной диссоциации возбужденного 2-нафтола первое условие выполняется при $\text{pH} < 1.7$ ($[\text{H}_3\text{O}^+] > 0.02$ моль $\cdot$ л $^{-1}$), второе — при использовании источников возбуждения с достаточной мощностью.⁸²

Более поздние исследования показали, что механизм генерации лазерного излучения продуктов реакции фотопереноса протона, предполагавшийся в работах^{82,83}, считается ошибочным. В настоящее время полагается, что необходимым условием получения лазерного излучения органических соединений является инверсная заселенность между нулевым колебательным подуровнем возбужденного состояния и колебательными подуровнями (за исключением нулевого) основного состояния красителя.⁷⁹ Это также необходимое условие излучения фотохимического лазера, однако инверсная заселенность в последнем случае может возникать и между нулевыми колебательными подуровнями возбужденного и основного состояний частицы, генерирующей излучение.

Характеристики излучения фотохимического лазера определяются свойствами обоих компонентов кислотн-основной системы, поскольку из-за перекрывания спектров вынужденного испускания компонентов на излучение продукта фотохимической реакции существенное влияние оказывает исходная форма, а на излучение исходной формы — продукт фотохимической реакции. Энергетическая схема фотохимического лазера является комбинацией 7-уровневых схем для исходного соединения и продукта фотореакции и в общем случае содержит 14 уровней (рис. 2). Коэффициент усиления активной среды такого лазера определяется уравнением²²

$$k_a(v) = N_3[\sigma_{31}(v) - \sigma_{35}(v)] - N_1\sigma_{12}(v) - N_6\sigma_{67}(v) + N_{3'}[\sigma_{3'1'}(v) - \sigma_{3'5'}(v)] - N_{1'}\sigma_{1'2'}(v) - N_{6'}\sigma_{6'7'}(v) - \sum_i N_{p_i}\sigma_{p_i}(v) - k_w(v), \quad (7)$$

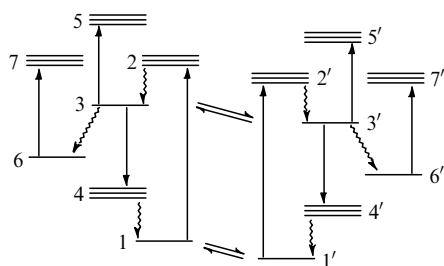


Рис. 2. Схема энергетических уровней молекул компонентов фотохимического лазера.

где штрихом обозначены величины, относящиеся к продукту фотореакции.

Анализ закономерностей лазерного излучения системы с межмолекулярной реакцией переноса протона при стационарном возбуждении⁸⁴ показывает, что система описывается двумя парами электронно-колебательных уровней соответственно для исходной формы (1, 2) и продукта фотореакции (1', 2'); переходы на триплетные уровни отсутствуют, а концентрация продукта реакции в основном состоянии $N_{1'}$ принята равной нулю.⁸⁴ При значении интенсивностей возбуждения (I_e) выше пороговой для продукта фотореакции (I'_t) и ниже пороговой для исходной формы (I_t), когда лазерное излучение генерирует только продукт фотореакции на частоте ν' , мощность его излучения возрастает с увеличением интенсивности возбуждения вплоть до максимального значения $I'_{\max}$ при $I_e = I_t$. При дальнейшем увеличении I_e система переходит в режим двухполосной генерации на частотах ν' и ν :

$$I'(\nu') = I'_{\max}(\nu') - \frac{\sigma_{2'1'}(\nu)}{\sigma_{2'1'}(\nu')} I(\nu),$$

$$I(\nu) = C(I_e - I_t),$$

$$I'_{\max} = \frac{\sigma_{12}(\nu)(N - k_w(\nu')/\sigma_{2'1'}(\nu')) + k_w(\nu)}{k_w(\nu')\sigma_{21}(\nu)[1 + \exp(h(\nu' - \nu'_{00})/kT)](k_{22'} - k_{22'}^{\min})},$$

$$k_{22'}^{\min} = \frac{k_w(\nu')\sigma_{21}(\nu)k_{2'1'}}{\sigma_{2'1'}(\nu')},$$

где C — коэффициент, N — аналитическая концентрация красителя, ν'_{00} — частота 0–0-перехода в продукте реакции, $k_{22'}^{\min}$ — минимальная скорость реакции переноса протона в возбужденном состоянии, при которой возникает лазерное излучение продукта. Коэффициент c не зависит от мощности возбуждения.

Если спектры флуоресценции исходной формы и продукта реакции не перекрываются на частотах лазерного излучения ν и ν' ($\sigma_{21}(\nu') = \sigma_{2'1'}(\nu) = 0$), то при $I_e \geq I_t$ мощность лазерного излучения продукта фотореакции не зависит от I_e . Авторы работы⁸⁴ сделали вывод, что $I'_{\max}$ пропорциональна константе скорости реакции переноса протона в возбужденном состоянии. Если же спектры флуоресценции исходной формы и продукта перекрываются на частоте лазерного излучения исходной формы ($\sigma_{21}(\nu') = 0$, $\sigma_{2'1'}(\nu) > 0$), участие продукта реакции в генерации лазерного излучения исходной формы приводит к увеличению коэффициента усиления на частоте ее лазерного излучения. Это приводит к тому, что при $I_e \geq I_t$ мощность лазерного излучения на частоте ν растет быстрее, чем в предыдущем случае, а на частоте ν' падает вплоть до срыва генерации при

$$I(\nu) = \frac{I'_{\max}(\nu')\sigma_{2'1'}(\nu)}{\sigma_{2'1'}(\nu)}.$$

Иными словами, для такой системы должны наблюдаться два порога (верхний и нижний) генерации лазерного излучения продукта фотореакции. Диапазон I_e , в котором существует двухполосное лазерное излучение, тем шире, чем меньше $\sigma_{2'1'}(\nu)$ и больше $k_{22'}$. Анализ изменения мощности генерации лазерного излучения на частотах ν и ν' при условии $N_{1'} > 0$ показал,⁸⁴ что при $I_e > I_t$ и $\sigma_{21}(\nu') = \sigma_{2'1'}(\nu) = 0$ вследствие поглощения продуктом фотореакции излучения возбуждения $N_{1'}\sigma_{1'2'}(\nu_p)I_p$ порог генерации на частоте ν зависит от кислотности среды. При этом существует предельное значение отношения констант скорости прямой реакции в возбужденном состоянии и обратной реакции в основном состоянии

$$\frac{k_{22'}}{k_{1'1}} = \frac{a}{\sigma_{1'2'}(\nu)},$$

где коэффициент a не зависит от I_e . Если это отношение больше предельного значения, то порог генерации лазерного излучения исходной формы становится бесконечно большим.

При рассмотрении изменения коэффициента усиления фотохимического лазера на реакции внутримолекулярного фотопереноса протона 3-гидроксифлавона в метилциклогексане Каша с сотр.^{53, 85–87} пренебрегли членами, соответствующими поглощению света продуктами необратимых реакций фотораспада и постоянным потерям в резонаторе, и получили выражение, аналогичное уравнению (7). В приближении быстрой реакции переноса протона в возбужденном ($k_{3'3}^{-1} < 8$ пс) и основном состояниях, пренебрегая наведенным поглощением $S_n \leftarrow S_1$ ($\sigma_{35}(\nu) = 0$), $T_n \leftarrow T_1$ ($\sigma_{67}(\nu) = 0$), $S_n' \leftarrow S_{1'}$ ($\sigma_{3'5'}(\nu) = 0$), и $T_n' \leftarrow T_{1'}$ ($\sigma_{6'7'}(\nu) = 0$), получили, что коэффициент усиления активной среды равен 10 см^{-1} при мощности возбуждения 500 кВт ($\lambda = 337 \text{ нм}$) для концентрации красителя $1.64 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ (см.⁵³).

При изучении кинетики излучения фотохимического лазера^{58, 88} была предпринята попытка⁸⁸ решения прямой задачи для описания кинетики лазерного излучения бинарной смеси красителей 2-(бифенил-4-ил)-6-фенилбензоксазола и 2-(2-гидроксифенил)бензоксазола в полосе генерации первого красителя и бифлуорофора, в молекуле которого указанные выше компоненты связаны химически. Используя литературные данные по оптическим свойствам красителей и экспериментально определенные характеристики возбуждающего излучения (308 нм) и оптического резонатора и пренебрегая поглощением света синглетно и триплетно возбужденных молекул, авторы статьи⁸⁸ получили, что длительность лазерного импульса первого красителя должна существенно уменьшаться в присутствии второго красителя. Данные расчета согласуются с экспериментом. Длительность лазерного импульса составляет 3.3 нс в отсутствие второго красителя и 80 пс в его присутствии. При расчете полагали,⁸⁸ что наведенное поглощение в такой системе соответствует поглощению из основного состояния таутомера второго красителя ($\sigma_{1'2'}(\nu) > 0$). Однако более поздние исследования^{89, 90} показали, что наведенное поглощение в 2-(2-гидроксифенил)бензоксазоле относится к $T_n \leftarrow T_1$ -поглощению красителя ($\sigma_{67}(\nu)$).

Описана динамика лазерного излучения продукта внутримолекулярного переноса протона в молекулах салициламида и производных 2-(2-гидроксифенил)бензимидазола в ДМФА⁴⁸ с помощью системы дифференциальных уравнений на основе модели, которая использовалась в исследованиях^{53, 85–88}. При расчете предполагали, что константы скорости прямого переноса протона в синглетном возбужденном состоянии исходной формы ($k_{22'}$) и обратного переноса протона в триплетном возбужденном состоянии ($k_{6'6}$) соответственно равны 10^{12} и 10^9 с^{-1} , и пренебрегали поглощением возбужденных синглетных состояний ($\sigma_{35}(\nu) = \sigma_{3'5'}(\nu) = 0$). Рассчитанные величины $\sigma_{1'2'}(\nu) = 8.0 \cdot 10^{-19} -$

$2.3 \cdot 10^{-17}$ см² линейно коррелируют с сечением стимулированного испускания таутомера на частоте максимума спектра лазерного излучения, которое было оценено из спектра его флуоресценции. На основании полученных результатов сделан вывод,⁵⁸ что основными факторами, определяющими лазерное излучение продукта внутримолекулярного фотопереноса протона 2-(2-гидроксифенил)бензимидазолов и салициламида, являются скорость обратного переноса протона в основном состоянии ($k_{1'1} = 1.50 \cdot 10^8$ с⁻¹) и поглощение света продуктом реакции в основном состоянии.

III. Критерии подбора кислотно-основных систем для активных сред фотохимических лазеров

Основным критерием, определяющим возможность лазерного излучения органического соединения на некоторой частоте, является величина сечения вынужденного испускания (σ_{34}). Сечение должно превышать пороговое значение, приближенно оцениваемое по формуле¹¹

$$\sigma_{34}^{-1} = 8\pi n^2 c v_f^2 \Delta v_f \tau_f,$$

где n — показатель преломления среды, c — скорость света, τ_f — радиационное время жизни флуоресценции, v_f и Δv_f — частота максимума и полуширина спектра флуоресценции соответственно.⁸⁰ Анализ величин сечения вынужденного испускания известных лазерных красителей позволяет определить пороговое значение σ_{34} для существования лазерного излучения органических соединений, $\sigma_{34} > 5 \cdot 10^{-17}$ см² (см.⁹¹). С учетом связи сечения вынужденного испускания со спектральными характеристиками лазерного красителя предложены⁸¹ спектральные критерии существования лазерного излучения органических соединений. Сформулированы^{92,93} квантово-химические критерии существования лазерного излучения органических соединений.

Наряду с σ_{34} продукта фотохимической реакции переноса протона эффективность излучения фотохимического лазера определяется термодинамическими и кинетическими параметрами реакции. Строгих количественных критериев, позволяющих осуществлять подбор генерирующих лазерное излучение систем с реакциями фотопереноса протона, не существует. На основании анализа известных лазерных систем с реакциями фотопереноса протона предложены следующие спектрально-кинетические критерии подбора систем для фотохимических лазеров.^{9,15}

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 л·моль⁻¹·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 л·моль⁻¹·с⁻¹ и 10^9 с⁻¹ соответственно.

3. Продукт реакции фотопереноса протона должен эффективно флуоресцировать. Квантовый выход флуоресценции > 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 ($\tau_f < 10$ 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 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.

Подавляющее большинство приведенных в табл. 1–3 красителей удовлетворяет указанным выше критериям. Исключение составляют 2-нафтол, 7-гидроксинафталин-1,3-дисульфонат калия, гидросульфат 7-аммонийнафталин-1,3-дисульфокислоты и салицилат натрия. Коэффициенты экстинкции на длине волны возбуждения этих соединений меньше 10^4 л·моль⁻¹·см⁻¹. Радиационное время жизни флуоресценции продуктов фотопереноса протона данных красителей превышает 10 нс. Несмотря на это продукты реакций фотопереноса протона указанных выше соединений генерируют лазерное излучение, за исключением депротонированной формы 2-нафтола. Такая ситуация обусловлена тем, что по численному значению критерия 5 из общего числа флуорофоров выделяются красители, эффективно генерирующие лазерное излучение. Раствор 2-нафтола в воде является непригодной лазерной системой еще и потому, что константа скорости фотопереноса протона 2-нафтола в воде существенно меньше 10^8 л·моль⁻¹·см⁻¹. Перекрытие спектров поглощения и флуоресценции будет тем меньше, чем больше стоксов сдвиг флуоресценции. При образовании генерирующей лазерное излучение формы в результате реакции в возбужденном состоянии стоксов сдвиг существенно увеличивается (см. табл. 1–3).

IV. Кислотно-основные лазерные системы

Впервые о фотохимическом лазере на основе межмолекулярной реакции кислотной фотодиссоциации 8-ацетиламинопирен-1,3,6-трисульфата натрия сообщил Шефер в 1968 г.⁹⁴ В щелочном растворе в основном состоянии краситель присутствует в виде трианиона. В возбужденном состоянии трианион диссоциирует с образованием тетрааниона. При ламповом возбуждении в нейтральном растворе наблюдается лазерное излучение трианиона, а в щелочном растворе — тетрааниона. Спектр лазерного излучения щелочного раствора смещен в длинноволновую область (на 125 нм) по сравнению со спектром в нейтральном растворе, а длительность импульса излучения (1400 нс) больше, чем в случае нейтрального раствора (250 нс).⁹⁵

В 1970 г. было получено лазерное излучение этанольного раствора салицилата натрия при лазерном возбуждении.⁹⁶ 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 к атому кислорода карбоксильной группы.⁹⁷ Впервые о лазерном излучении продукта внутримолекулярного фотопереноса протона с идентификацией структуры излучающей частицы сообщено в работе⁹⁸, посвященной изучению стимулированного испускания 2-(2-тозиламинофенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазола и 2-(2-тозиламинофенил)бензоксазола в этаноле. Генерирующая лазерное излучение частица получается в результате

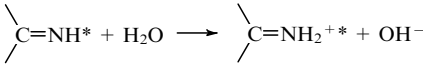
Таблица 4. Характеристики фотохимических лазеров на основе межмолекулярных реакций фотопереноса протона органических соединений.

Реагенты	ϵ_1 , ммоль · л ⁻¹	ϵ_2 , ммоль · л ⁻¹	Растворитель	Диапазон излучения, нм	КПД, %	Ссылки
$\text{ArOH}^* + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ArO}^{-*} + \text{H}_3\text{O}^+$						
7-Гидроксинафталин-1,3-ди- сульфонат калия + H ₂ O	1	56	Вода	475 ^a	—	99
	4.6	56	»	466–484 ^b	—	15
	4.6	56	Вода, pH 5	460–490 ^b	—	22
8-Гидроксипирен-1,3,6-три- сульфонат натрия + H ₂ O	0.2	56	Вода	516–532 ^c	—	100
	0.02	56	Вода, pH 5.6	520 ^d (2.9 · 10 ⁻¹⁶ см ²) ^e	—	101
7-Гидроксикумарин + H ₂ O	5	44	Этанол, вода (1:4)	460 ^b	10	102
	1	56	Вода	457 ^c	—	103
7-Гидрокси-4-метилкумарин + H ₂ O	5	44	Этанол, вода (1:4)	460 ^b	7	102
	1	56	Вода	430–485 ^c	—	104
	5	22	Метанол, вода (3:2)	425–545 ^a	—	105
7-Гидрокси-4-трифторметил- кумарин + H ₂ O	5	2.8	Этанол, вода (19:1)	513 ^b	14.8	102
3-Этил-7-гидроксикумарин- 3-карбоксилат + H ₂ O	—	56	Вода	465 ^c	—	106
7-Гидрокси-4-метил-3-циано- кумарин + H ₂ O	2	28	Этанол, вода (1:1)	450–510 ^a	—	107
$\text{ArOH}^* \cdots \text{NAlk}_n\text{H}_{3-n} \longrightarrow \text{ArO}^{-*} + \text{H}_{4-n}\text{NAlk}_n$						
7-Гидрокси-4-метилкумарин + Et ₃ N	—	—	Толуол	415 ^d	—	108
7-Гидрокси-4-метилкумарин + Et ₂ NH	—	—	»	470–480 ^d	—	108
$\text{ArNHAc}^* + \text{B} \longrightarrow \text{ArNAc}^{-*} + \text{BH}^+$						
8-Ацетиламинопирен-1,3,6- трисульфат натрия + NaOH	—	—	Вода	566–574 ^{a, b}	—	95
$\text{ArNH}_3^{+*} + \text{B} \longrightarrow \text{ArNH}_2^* + \text{BH}^+$						
Гидросульфат 1,3-дисульфо- 7-нафтиламмония + H ₂ O	19	56	Вода, pH 1	450–484 ^b	—	22
	10	56	Вода, pH 0.5	Синее излучение ^c	—	22
	10	56	Вода	459 ^c	—	109
3,3-Диметил-2-(5-(7- <i>R</i> - 3,3-диметил-2,3-дигидро- пирроло[2,3- <i>b</i>]-пиридиин-2-илиден)- пентадиен-1,3-ил)-7 <i>R</i> -пирро- ло[2,3- <i>b</i>]пиридиний + OH ⁻	—	—	Этанол	730 ^f	10	110
$\text{>C=O}^* + \text{HA} \longrightarrow \text{>C=OH}^{+*} + \text{A}^-$						
3-Метоксibenзантрон + HClO ₄	—	—	30	0.02	Этанол	540–660 ^d
3-Метоксibenзантрон + AcOH	111	—	—	—	—	—
3-Метоксibenзантрон + AcOH	2.5	17.5	Уксусная кислота	563–586 606–627 ^d	— 0.9	33
4-Метил-7-этилкума- рин + HCl	1	—	Этанол	485 ^a	—	112
4,6-Диметил-7-метиламино- кумарин + HCl	1.5	—	»	430–525 ^a	5	113
	—	0.1	Этанол, вода (24:1)	484 ^c	—	115
4,6-Диметил-7-этиламино- кумарин + HCl	—	0.1	То же	487 ^c	—	114
2,3,6,7-Тетрагидро-1 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -бензо- пирано[6,7,8- <i>ij</i>]хинолизин- 11-он + H ₂ SO ₄	2	0.2	»	474–548 ^a	4.8	115
9-Метил-2,3,6,7-тетрагидро- 1 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -бензопирано[6,7,8- <i>ij</i>]хино- лизин-11-он + H ₂ SO ₄	2	0.15	»	525–556 ^a	10	15

Таблица 4 (продолжение).

Реагенты	c_1 , ммоль · л ⁻¹	c_2 , моль · л ⁻¹	Растворитель	Диапазон излучения, нм	КПД, %	Ссылки
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O}^* \cdots \text{HA} \longrightarrow \text{C}=\text{OH}^{+*} \cdots \text{A}^- \\ \diagdown \end{array}$						
N-Фенилакридон + CF ₃ COOH	2.5	0.14	Толуол	472 ^d	0.2	33
3-Метоксibenзантрон + CF ₃ COOH	2.5	0.13	»	611–641 ^d	2.5	33
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}^* + \text{HA} \longrightarrow \text{N}^{+*} + \text{A}^- \\ \diagdown \end{array}$						
2-(4-Пиридил)-5-фенилоксазол + AcOH	0.86	1.80	Этанол	506–520 ^a	0.4	116
	0.86	2.35	»	512–522 ^a	0.6	116
	0.86	2.85	»	510–520 ^a	1.0	116
	0.86	3.75	»	505–517 ^a	2.0	116
	0.96	4.60	»	501–515 ^a	2.6	116
2-(4-Пиридил)-5-(метоксифенил)- оксазол + AcOH	0.70	0.92	»	570–594 ^a	2.7	116
	0.70	1.62	»	554–589 ^a	6.1	116
	0.70	2.26	»	560–585 ^a	7.8	116
	0.70	2.68	»	550–583 ^a	9.5	116
	0.70	3.69	»	549–583 ^a	12	116
2-(2-Хинолил)-5-фенилоксазол + AcOH	0.71	5.85	»	514–534 ^a	7.9	116
	0.86	5.57	»	512–521 ^a	2.3	116
1,4-Бис(5-фенилоксазол-2-ил)бен- зол + HClO ₄	0.4	–	Ацетонитрил	479–490 ^a	3.6	42
1,4-Бис(5-фенилоксазол-2-ил)бен- зол + CF ₃ COOH	0.4	–	Трифторуксусная кислота	460–476 ^a	17.0	42
1,4-Бис[5-(4'-сульфофенил)-окса- зол-2-ил]бензол + CF ₃ COOH	–	–	Этанол, вода (3:1)	489–499 ^a	2.9	42
1,4-Бис[5-(4'-сульфофенил)-окса- зол-2-ил]бензол + HClO ₄	–	–	То же	485–499 ^a	5.5	42
1,4-Бис[5-(4'-сульфофенил)-окса- зол-2-ил]бензол + H ₂ SO ₄	–	–	Вода	451–458 ^a	7.1	42
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}^* \cdots \text{HA} \longrightarrow \text{N}^{+*} \cdots \text{A}^- \\ \diagdown \end{array}$						
1,4-Бис(5-фенилоксазол-2-ил)бен- зол + CF ₃ COOH	0.4	–	Диоксан	476–491 ^a	14.2	42
1,4-Бис[5-(4'-метилфенил)-окса- зол-2-ил]бензол + CF ₃ COOH	–	–	»	487–500 ^a	4.7	42
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{HO} - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{OH} \longrightarrow \text{HO} - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{OH} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{HO} \quad \text{OH} \quad \text{HO} \quad \text{OH} \end{array}$						
7-Гидроксикумарин	5		Этанол, вода 2.7% HClO ₄	487 ^b	0.9	102
	–		Этанол, вода (24:1)	408, 487 ^b	4.0	117
7-Гидрокси-4-метилкумарин	5		Метанол, 0.37 N HClO ₄ (3:2)	450–600 ^a	–	105
	5		Этанол, вода, 2.7% HClO ₄	487 ^b	0.4	102
	–		Этанол, вода (24:1)	400, 480 ^b	7.3	117
	1.8		Этанол	477–546 ^a	–	118
	–		Этанол, вода (3:2)	437–544 ^a	–	119

Таблица 4 (окончание).

Реагенты	c_1 , ммоль · л ⁻¹	c_2 , ммоль · л ⁻¹	Растворитель	Диапазон излучения, нм	КПД, %	Ссылки
7-Гидрокси-4-трифторметилкумарин	5	—	Этанол, вода, 15% HClO ₄	576 ^b	1.9	102
	—	—	Этанол, вода (24:1)	530 ^b	10.7	117
	—	—	Этанол, вода (1:1)	513 ^b	11.8	117
	0.75	—	То же	506 ^c	—	120
7-Гидрокси-6-глюкозил- кумарин	—	—	Вода	440–490 ^c	—	121
7-Гидрокси-3-цианокумарин	—	—	Этанол, вода (7:3)	490–520 ^c	—	122
7-Гидрокси-4-метил-3-циано- кумарин	2	—	Этанол, вода (9:1), 2.5 мМ HClO ₄	440–505 ^a	—	107
7-Гидрокси-4-трифторметил- 3-цианокумарин	—	—	Этанол, вода (24:1)	543 ^b	12.6	117
	—	—	Этанол, вода (1:1)	543 ^b	6.5	117
<i>Протекание двух реакций одновременно</i>						
						
7-Гидрокси-4-метилкумарин + H ₂ O	—	—	Этанол, вода	370–530 ^d	—	123
7-Гидрокси-4-трифторметил- кумарин + H ₂ O	5	—	Этанол, вода (50%, 35%), 15% HClO ₄	510–595 ^b	10	102
						
5Н-5-Имино-9-диэтиламино- бензо[а]феноксазин + H ₂ O	0.14	3.3	Этанол, КОН (3 ммоль · л ⁻¹)	610–715 ^f	—	38

Примечание. Приняты следующие обозначения: c_1 , c_2 — концентрации первого и второго компонентов соответственно.

Источник возбуждения: ^a азотный лазер (337 нм); ^b эксимерный лазер (308 нм); ^c импульсная лампа; ^d вторая гармоника рубинового лазера (347.1 нм). ^e Сечение стимулированного испускания депротонированной формы первого реагента, оцененное по уравнению $\sigma_{34} = I_{1/2}\tau'^{101}$ где $I_{1/2}$ — интенсивность света, приводящая к световому тушению флуоресценции в два раза, τ' заимствовано из работы ²⁶. ^f Вторая гармоника YAG:Nd³⁺-лазера (532 нм).

Таблица 5. Характеристики фотохимических лазеров на основе внутримолекулярных реакций фотопереноса протона органических соединений.

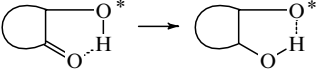
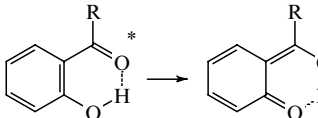
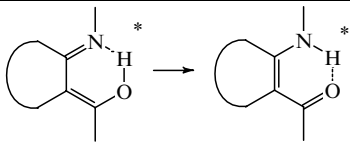
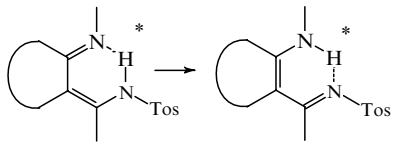
Реагент	c , ммоль · л ⁻¹	Растворитель	Диапазон излучения, нм	КПД, %	Ссылки
					
3-Гидроксифлавоон	1.64	Метилциклогексан	518–545 ^a	1.2 ^b	53
	1.64	Диоксан	535 ^a	—	53
	3.0	Ацетонитрил	526 ^a	—	124
	3.0	Ацетон	526 ^a	—	124
3,3',4',7-Тетрагидроксифлавоон	2.0	Диоксан	544–570 ^a	0.14 ^b	124
					
Салицилат натрия	1	Этанол	395–417 ^a	—	96
	1	Диоксан	390–411 ^c	7	125
Салициламид	1	ДМФА	439 ^c	5	126

Таблица 5 (окончание)

Реагент	c , ммоль · л ⁻¹	Растворитель	Диапазон излучения, нм	КПД, %	Ссылки
					
2-(Бензимидазол-2-ил)фенол	2.1	Диоксан	460–490 ^c	14.5	56
	2.0	Метанол	450–480 ^c	6.0	56
	1.9	Этанол	454–480 ^c	3.0	56
	2.6	Ацетонитрил	459–489 ^c	9.0	56
	1.9	ДМФА	463–495 ^c	11.5	56
2-(Бензимидазол-2-ил)-4-метилфенол	1.2	Диоксан	475–522 ^a	15.5	56
2-(Бензимидазол-2-ил)-4-фторфенол	0.7	Ацетонитрил	465–510 ^a	10	56
	1	Полиметилметакрилат	487–499 ^a	1	127
2-(Бензимидазол-2-ил)-4-метоксифенол	1	Циклогексан, Диоксан	509–537 ^a	5.5	56
	1.4	»	514–552 ^a	9.0	56
2,5-Бис(бензимидазол-2-ил)гидрохинон	1	Циклогексан, Диоксан	509–542 ^a	8.0	56
	1	Ацетонитрил	507–540 ^a	10.0	56
	1.4	Диоксан	515–549 ^a	13.5	56
	1.5	ДМФА	515–553 ^a	7.0	56
Метил-2-(2-гидроксифенил)бенз- имидазол-5(6)-карбоксилат	0.5	Полиметилметакрилат	489–499 ^a	0.5	128
Метил-2-(2-гидрокси-5-фторфенил)бенз- имидазол-5(6)-карбоксилат	0.5	»	499–517 ^a	1.8	128
Сополимер аллил-2-(2-гидрокси- фенил)бензимидазол-5(6)-карбоксилата с метилметакрилатом	0.5	»	490–504 ^a	1.4	128
Сополимер аллил-2-(2-гидрокси-5-фтор- фенил)бензимидазол-5(6)-карбоксилата с метилметакрилатом	0.5	»	502–521 ^a	11.3	128
3,6-Бис(бензоксазол-2-ил)- гидрохинон	–	ТГФ	650 ^a , 620–690 ^d	–	129
4-Метокси-3,6-бис(бензоксазол- 2-ил)фенол	–	»	615 ^a , 590-690 ^d	–	129
3,6-Бис(бензоксазол-2-ил)- пирокатехин	–	»	560 ^a , 540–610 ^d	–	129
2,2'-Бипиридил-3,3'-диол	3	Диоксан	490–573 ^a	12	130
	$\varepsilon c = 20 \text{ см}^{-1}$	Бензол	495–567 ^a	3	63
		Диоксан	494–567 ^a	2	63
		Циклогексан	492–572 ^a	4	63
5-Метил-2,2'-бипиридил- 3,3'-диол	3	Диоксан	503–564 ^a	6.5	130
5,5'-Диметил-2,2'-бипи- ридил-3,3'-диол	3	»	503–573 ^a	7.2	130
					
<i>m</i> -Толуол-[2-(5-фенил-1,3,4-оксади- азол-2-ил)]сульфанилид	–	Этанол	530 ^a	–	98
<i>m</i> -Толуол-[2-(бензоксазол-2-ил)]- сульфанилид	–	»	530 ^a	–	98

^a Возбуждение азотным лазером (337 нм). ^b Отношение пиковой мощности к мощности лазерного излучения родамина 6Ж.^c Возбуждение эксимерным лазером (308 нм). ^d Спектральный диапазон усиления.

внутримолекулярного фотопереноса протона от атома азота аминогруппы фенильного кольца к атомам азота оксадиазольного и оксазольного циклов соответственно. Известные к настоящему времени фотохимические лазеры на основе меж- и внутримолекулярных реакций фотопереноса протона органических соединений приведены в табл. 4 и 5.

V. Потери в фотохимических лазерах

Эффективность излучения лазеров на красителях определяется соотношением между усилением света и потерями, подразделяющимися на постоянные и наведенные. Постоянные потери — это потери в резонаторе и на зеркалах. В лазерах на красителях к постоянным потерям, кроме перечисленных, относится перепоглощение лазерного излучения красителем (для фотохимических лазеров — компонентами кислотно-основного взаимодействия) в основном состоянии. Постоянные потери не зависят от времени. Наведенные потери в лазерах на красителях связаны с поглощением лазерного излучения короткоживущими промежуточными частицами, образующимися в результате воздействия возбуждающего света.

В фотохимических в отличие от обычных лазеров могут возникать наведенные потери, обусловленные протеканием фотопротолитической реакции. Рассмотрим эти наведенные потери.

1. Поглощение лазерного излучения продукта фотохимической реакции возбужденным синглетным (члены $N_3\sigma_{35}(v)$ и $N_3\sigma_{3'5'}(v)$ уравнения (7)) и триплетным (члены $N_6\sigma_{67}(v)$ и $N_6\sigma_{6'7'}(v)$) состояниями компонентов кислотно-основного взаимодействия.

Наиболее ценными в практическом отношении являются кислотно-основные системы, в которых одновременно наблюдается лазерное излучение исходного соединения и продукта фотореакции. В селективном резонаторе в такой системе возможно получение перестраиваемого лазерного излучения в широком спектральном диапазоне, превышающем диапазоны перестройки лазерного излучения индивидуальных компонентов кислотно-основной системы. Существование лазерного излучения исходной формы и продукта реакции в отдельности не гарантирует одновременного лазерного излучения обоих компонентов. Так, 2-гетерил-оксазолы и их катионы каждые в отдельности эффективно флуоресцируют и генерируют лазерное излучение.⁴⁰ Однако растворы, в которых наблюдается эффективная флуоресценция одновременно исходного гетерил-оксазола и катиона, при определенном соотношении компонентов не генерируют лазерное излучение. При увеличении концентрации донора протона (уксусной кислоты) в растворах 2-гетерил-оксазолов в этаноле уменьшается квантовый выход флуоресценции исходной формы и в длинноволновой области спектра появляется полоса флуоресценции протонированной формы, образующейся в результате реакции фотопереноса протона.³⁰ При этом эффективность лазерного излучения исходной формы уменьшается до нуля уже при малых концентрациях уксусной кислоты. В некотором диапазоне концентраций кислоты лазерное излучение обеих форм отсутствует. При более высоких концентрациях уксусной кислоты появляется лазерное излучение продукта фотореакции, эффективность которого увеличивается с ростом концентрации кислоты.¹¹⁶ Как нейтральная, так и протонированная форма 2-гетерил-оксазолов вызывает дополнительные потери, уменьшающие стимулированное испускание сопряженной ей кислотно-основной формы. По этой причине двухполосное лазерное излучение в растворах 2-гетерил-оксазолов получить не удастся. Потери, вносимые нейтральной формой в лазерное излучение катионов, обусловлены $S_n \leftarrow S_1$ -поглощением нейтральных форм. Потери, вносимые катионами в лазерное излучение нейтральных форм, наряду с $S_n \leftarrow S_1$ -поглощением в области стимулированного испуска-

ния нейтральных форм дополнительно могут быть обусловлены медленной диссоциацией катионов в основном состоянии.¹¹⁶

2. Поглощение света продуктами распада генерирующей лазерное излучение частицы.

Для ароматических соединений, молекулы которых содержат электронодонорные группы (OR , NR_2 , O^-), характерны реакции фотоотщепления электрона. Образующийся при этом сольватированный электрон имеет широкий спектр поглощения,¹³¹ который может перекрываться со спектром лазерного излучения фотохимического лазера. Так, при импульсном ламповом возбуждении 8-гидроксипирен-1,3,6-трисульфата натрия (ГПТСН) в водном растворе в фотохимическом лазере возникают наведенные потери, связанные с поглощением лазерного излучения депротонированной формы ГПТСН гидратированным электроном, образующимся из этой возбужденной формы.¹³² Поглощение света гидратированным электроном приводит к уменьшению эффективности и сужению спектра лазерного излучения ГПТСН. При лазерном возбуждении наведенные потери в этом лазере малы.¹⁰¹ Уменьшение концентрации гидратированного электрона в результате его взаимодействия с акцепторами электрона приводит к снижению таких наведенных потерь и увеличению эффективности лазерного излучения ГПТСН при ламповом возбуждении.¹³²

Если дианион 7-аминонафталин-1,3-дисульфата образуется в результате реакции кислотной фотодиссоциации протонированного по аминогруппе моноаниона в кислых растворах, то эффективность его лазерного излучения при импульсном фотовозбуждении существенно выше, чем при непосредственном возбуждении из основного состояния в нейтральных растворах.²² Это увеличение объяснено уменьшением потерь, связанных с наведенным $T_n \leftarrow T_1$ -поглощением света дианионом 7-аминонафталин-1,3-дисульфата, при протонировании триплет-дианиона по аминогруппе ($\sigma_{67} < \sigma_{6'7'}$) в кислых растворах и уменьшением потерь, вызываемых поглощением света гидратированным электроном, в результате эффективной реакции электрона с протоном.

VI. Перестраиваемые фотохимические лазеры

Системы, в которых протекают межмолекулярные релаксационные процессы, позволяющие получать в возбужденном состоянии две или несколько разных частиц, генерирующих лазерное излучение, перспективны для получения перестраиваемого лазерного излучения в широком спектральном диапазоне. Это достигается в системах с переносом электронной энергии, если наряду с лазерным излучением донора наблюдается лазерное излучение акцептора, и в системах с быстрыми обратимыми фотохимическими реакциями при условии одновременной генерации лазерного излучения исходной частицы и продукта реакции.⁹ Благоприятное взаимное расположение спектров лазерного излучения компонентов в бинарных системах с переносом энергии и в системах с фотопротолитическими реакциями создает условия для получения в селективном резонаторе лазерного излучения в широком спектральном диапазоне.

Число кислотно-основных систем, в которых наблюдается одновременно лазерное излучение обеих фотопротолитических форм, немногочисленно. В большинстве фотохимических лазеров (см. табл. 4 и 5) наблюдается стимулированное испускание света только продуктом реакции, что существенно снижает возможности получения расширенного диапазона перестройки излучения лазеров на красителях. Для преодоления этой трудности предложено использовать бинарные смеси, в которых один или оба компонента участвуют в фотопротолитических реакциях.^{133, 134} Осуществление большого стоксова сдвига флуоресценции в результате адиабатических реакций фотопереноса протона позволяет подбирать бинарные рас-

Таблица 6. Характеристики фотохимических лазеров на основе бинарных систем красителей.

Бинарная система красителей	c_1 , ммоль · л ⁻¹	c_2 , ммоль · л ⁻¹	$\lambda_1 - \lambda_2$ или λ , нм
7-Гидрокси-4-метилкумарин ^a + 8-гидрокси-пирен-1,3,6-трисульфат натрия ^a в растворе этанол – вода (3:7)	2.4 2.4 0	0 0.15 0.5	426 – 515 440 – 523 507 – 534
7-Гидрокси-6-глюкозилкумарин ^a + 8-гидрокси-пирен-1,3,6-трисульфат натрия ^a в воде	2.4 2.4 0	0 0.15 1.0	436 – 516 441 – 527 506 – 533
4-Метил-7-диэтиламинокумарин + 8-гидрокси-пирен-1,3,6-трисульфат натрия ^a в растворе этанол – вода (3:7)	1.6 1.6 0	0 0.12 0.7	450 – 510 453 – 525 510 – 535
1,4-Бис(1-пропионил-5-фенил- Δ^2 -пирозолин-3-ил)бензол + 7-гидрокси-4-метилкумарин ^a в растворе этанол – вода (9:1), 0.05 моль · л ⁻¹ AcONa	0.5 0.5 0	0 4 2	404 – 418 416 – 470 429 – 497
1,4-Бис(1-пропионил-5-фенил- Δ^2 -пирозолин-3-ил)бензол + 4-метил-7-диэтиламинокумарин ^b в растворе диоксан – вода (19:1)	0.5 0.5 0	0 1 2	405 – 417 413 – 457 435 – 473
3-Гидроксифлаво ^a + 1,1,4,4-тетрафенил-бутадие ⁿ в метилциклогексане	0 3.5 4.5 4.5 4.5	1.64 1.64 1.64 1.24 0	528 – 540 509 – 540 500 – 534 496 – 528 490 – 525
2-(Бензимидазол-2-ил)-4-метилфенол ^c + 2,5-бис(бензимидазол-2-ил)гидрохинон ^a в диоксане	1.3 1.2 1.1 0.9 0.8 0.7 0.6 0.4 0.2 0	0 0.1 0.2 0.4 0.5 0.6 0.7 0.9 1.1 1.3	495 502 505 509 511 515 516 519 525 527
2-(Бензимидазол-2-ил)-фенол ^a + 2,5-бис(бензимидазол-2-ил)гидрохинон ^a в ацетонитриле	2.6 2.2 2.0 1.6 1.3 0.9 0.4 0	0 0.1 0.3 0.5 0.5 0.7 0.9 1.0	474 478 488 496 503 512 520 524

Примечания. Приняты следующие обозначения: c_1 — концентрация первого компонента бинарной системы красителей, c_2 — концентрация второго компонента бинарной системы красителей, $\lambda_1 - \lambda_2$ — диапазон перестройки лазерного излучения, λ — длина волны максимума спектра лазерного излучения. Данные для первых пяти бинарных систем красителей взяты из работы¹³⁴, для следующей — из работы¹³³, для двух последних — из работы⁵⁶.

^a Компонент, претерпевающий реакцию фотопереноса протона.

^b Компонент, образующий комплекс с водородной связью в возбужденном состоянии.

творы, в которых полоса флуоресценции одного из компонентов попадает в спектральный интервал между полосой поглощения и флуоресценции второго компонента. Это дает возможность создавать активные среды лазеров с расширенным диапазоном перестройки лазерного излучения в пределах суммарной полосы люминесценции компонентов бинарной смеси.

Для существенного расширения диапазона перестройки лазерного излучения в бинарных смесях с фотопротолитическими реакциями необходимо, чтобы, во-первых, полосы флуоресценции были смещены друг относительно друга так, чтобы суммарный контур усиления был заметно шире, чем полосы усиления каждого из компонентов, и, во-вторых, перенос энергии между компонентами смеси отсутствовал, т.е. полоса поглощения одного из компонентов не перекрывалась с полосой флуоресценции другого. Удовлетворить этим требованиям можно, если использовать системы с большим стоксовым сдвигом флуоресценции. Такими системами являются системы с фотопротолитическими реакциями.¹³⁴ 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. Для некоторых бинарных систем такого типа при определенном соотношении компонентов наблюдается расширение диапазона перестройки или смещение максимума лазерного излучения (табл. 6).

Спектр стимулированного испускания 2,2'-бипиридил-3,3'-диола, претерпевающего реакцию внутримолекулярного фотопереноса протона, в диоксане сдвигается в коротковолновую область при добавлении 4-трифторметил-6-метил-7-этиламинокумарина.⁶³ Эффект зависит от относительных концентраций обоих компонентов. Если спектры лазерного излучения компонентов бинарной смеси сильно разнесены друг от друга, то взаимное влияние компонентов на спектральное положение их лазерного излучения отсутствует. Спектр стимулированного испускания смеси 1,4-бис(2-метилстирил)бензола ($0.8 \cdot 10^{-3}$ моль · л⁻¹) и 3-гидроксифлавоⁿ ($3 \cdot 10^{-3}$ моль · л⁻¹) в диоксане, претерпевающего реакцию внутримолекулярного фотопереноса протона, имеет два пика при 420 и 535 нм,¹³³ которые совпадают с пиками стимулированного испускания индивидуальных компонентов в том же растворителе. Относительные интенсивности этих пиков зависят от относительных концентраций компонентов в растворе. Аналогичная картина наблюдается в смешанном растворе 4,4'-дифенилстильбена ($1.2 \cdot 10^{-3}$ моль · л⁻¹) и 3-гидроксифлавоⁿ ($1.64 \cdot 10^{-3}$ моль · л⁻¹) в диоксане. На спектре стимулированного испускания наблюдаются максимумы при 408 и 535 нм,¹³³ соответствующие стимулированному испусканию индивидуальных растворов компонентов.

Литература

1. Лазеры на красителях. (Под ред. Ф.П.Шефера). Мир, Москва, 1976
2. Ю.Г.Басов. Журн. прикл. спектроскопии, **49**, 887 (1988)
3. A.Penzkofer. Appl. Phys. B, Laser Opt., **46**, 43 (1988)
4. A.M.Trozzolo, A.Dienes, C.V.Shenk. J. Am. Chem. Soc., **96**, 4699 (1974)
5. Каталог активных лазерных сред на основе растворов органических красителей и родственных соединений. (Под ред. Б.И.Степанова). Ин-т физики АН БССР, Минск, 1977
6. В.В.Грузинский. Таблицы активных сред ОКГ на многоатомных органических молекулах. Ин-т физики АН БССР, Минск, 1977
7. M.Maeda. Laser Dyes. (Properties of Organic Compounds for Dye Lasers). Academic Press, New York, 1984

8. Л.К.Денисов, Н.А.Козлов, Б.М.Ужинов. *Органические соединения — активные среды лазеров*. ЦНИИ «Электроника», Москва, 1980
9. Б.М.Ужинов, В.И.Южаков, Т.А.Доленко. *Квантовая электроника*, **19**, 7 (1992)
10. А.А.Ищенко. *Квантовая электроника*, **21**, 513 (1994)
11. Б.И.Степанов, А.Н.Рубинов. *Успехи физ. наук*, **95**, 45 (1968)
12. P.Suppap. *Chemistry and Light*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994
13. *Photoinduced Electron Transfer*. (Eds M.A.Fox, M.Chanon). Elsevier, Amsterdam, 1988
14. С.А.Крашаков, Б.М.Ужинов. *Квантовая электроника*, **9**, 2336 (1982)
15. Б.М.Ужинов. Дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, 1987
16. И.Ю.Мартынов, А.Б.Демяшкевич, Б.М.Ужинов, М.Г.Кузьмин. *Успехи химии*, **46**, 3 (1977)
17. С.М.Harris, В.К.Selinger. *J. Phys. Chem.*, **84**, 891 (1980)
18. S.C.Lahiri. *J. Sci. Ind. Res.*, **38**, 492 (1979)
19. A.Weller. *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **18**, 163 (1958)
20. N.M.Trief, В.Р.Sundheim. *J. Phys. Chem.*, **69**, 2044 (1965)
21. H.Shizuka, K.Tsutsumi. *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **122**, 129 (1980)
22. С.И.Дружинин. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1983
23. S.G.Schulman, L.S.Rosenberg, W.R.Vincent. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 139 (1979)
24. Н.К.Зайцев, А.Б.Демяшкевич, М.Г.Кузьмин. *Химия высоких энергий*, **13**, 331 (1979)
25. Th.Forster, S.Volker. *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **97**, 79 (1975)
26. N.Agmon, D.Huppert, A.Masad, E.Pines. *J. Phys. Chem.*, **95**, 10407 (1991)
27. Л.М.Рубеко, И.В.Краснов, Н.А.Козлов, Л.К.Денисов, Б.М.Ужинов. *Докл. АН СССР*, **240**, 1157 (1978)
28. О.А.Пономарев, Е.Р.Васина, С.Н.Ярмоленко, В.Г.Митина. *Журн. общ. химии*, **55**, 179 (1985)
29. В.Д.Бурсулая, С.И.Дружинин, В.М.Ужинов. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **92**, 163 (1995)
30. С.И.Дружинин, С.А.Крашаков, И.В.Трояновский, В.М.Ужинов. *Chem. Phys.*, **116**, 231 (1987)
31. С.И.Дружинин, Г.М.Родченков, В.М.Ужинов. *Chem. Phys.*, **128**, 383 (1988)
32. С.А.Крашаков. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1987
33. С.А.Крашаков, А.И.Акимов, Г.М.Родченков, Б.М.Ужинов. *Журн. прикл. спектроскопии*, **42**, 896 (1985)
34. U.Brackmann. *Lambdachrome Lasergrade Dyes*. Lambda Physics GmbH, Goettingen, 1986
35. Б.Д.Бурсулая, С.И.Дружинин, М.А.Кирпиченко, И.И.Грандберг, Б.М.Ужинов. *Журн. общ. химии*, **63**, 1397 (1993)
36. Th.Foerster. *Z. Elektrochem.*, **54**, 42 (1950)
37. С.И.Дружинин, Б.Д.Бурсулая, Б.М.Ужинов. *Журн. прикл. спектроскопии*, **59**, 248 (1993)
38. Е.М.Горяева, А.В.Шабля. *Журн. прикл. спектроскопии*, **43**, 750 (1985)
39. А.В.Бутенин, Б.Я.Коган. В кн. *Лазеры на основе сложных органических соединений и их применение*. (Тез. докл. III Всесоюз. конф.). Ин-т физики АН БССР, Минск, 1980. С. 254
40. С.И.Дружинин, С.А.Крашаков, И.Н.Тур, Л.Ш.Афанасиadi, И.В.Трояновский, Б.М.Ужинов. *Квантовая электроника*, **14**, 2024 (1987)
41. I.V.Berlman. *Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*. Academic Press, London, 1971
42. С.И.Дружинин, Г.М.Родченков, Б.М.Ужинов. *Журн. прикл. спектроскопии*, **48**, 711 (1988)
43. М.Г.Кузьмин, Ю.Ю.Кулис. *Докл. АН СССР*, **200**, 630 (1971)
44. С.И.Дружинин, В.М.Ужинов. *Chem. Phys.*, **78**, 29 (1983)
45. W.Klopferr. *Adv. Photochem.*, **10**, 311 (1977)
46. *Chem. Phys.*, **136** (1989)
47. *J. Phys. Chem.*, **95**, (25), (1991)
48. S.J.Formosinho, L.G.Arnaut. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **75**, 21 (1993)
49. J.Catalan, F.Toribio, A.U.Acuna. *J. Phys. Chem.*, **86**, 303 (1982)
50. В.Ј.Schwartz, L.A.Peteanu, С.В.Harris. *J. Phys. Chem.*, **96**, 3591 (1992)
51. O.S.Wolfbeis, M.Leiner, P.Hochmuth. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **88**, 759 (1984)
52. Т.Р.Dzугan, J.Schmidt, Т.Ј.Aartsma. *Chem. Phys. Lett.*, **127**, 336 (1986)
53. Р.Chou, D.McMorrow, Т.Ј.Aartsma, М.Kasha. *J. Phys. Chem.*, **88**, 4596 (1984)
54. Н.Bulcka. *J. Lumin.*, **39**, 293 (1988)
55. Н.Bulcka, A.Grabowska, Z.R.Grabowski. *J. Lumin.*, **35**, 189 (1986)
56. A.Costela, F.Amat, J.Catalan, A.Douhal, J.M.Figuera, J.M.Munoz, A.U.Acuna. *Opt. Commun.*, **64**, 457 (1987)
57. A.Douhal, F.Amat-Guerri, М.Р.Lillo, A.U.Acuna. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **78**, 127 (1994)
58. A.Costella, J.M.Munoz, A.Douhal, J.M.Figuera, A.U.Acuna. *Appl. Phys. B, Lasers Opt.*, **49**, 545 (1989)
59. A.Mordzinski, W.Kuehne. *J. Phys. Chem.*, **90**, 1455 (1986)
60. Н.И.Нижегородов, В.В.Никифоров, В.П.Зволинский, Л.Ш.Афанасиadi, И.Н.Тур, Б.М.Красовицкий. *Докл. АН СССР*, **308**, 1410 (1989)
61. A.L.Huston, G.W.Scott. *J. Phys. Chem.*, **91**, 1408 (1987)
62. К.Н.Grellmann, A.Mordzinski, A.Heinrich. *Chem. Phys.*, **136**, 201 (1989)
63. J.Sepiol, Н.Bulcka, A.Grabowska. *Chem. Phys. Lett.*, **140**, 607 (1987)
64. D.A.Parthenopoulos, D.McMorrow, М.Kasha. *J. Phys. Chem.*, **95**, 2668 (1991)
65. А.П.Иванов. *Оптика и спектроскопия*, **8**, 352 (1960)
66. В.Л.Броуде, В.С.Машкевич, А.Ф.Приходько, Н.Ф.Прокопюк, М.С.Соскин. *Физика твердого тела*, **4**, 2976 (1962)
67. А.Н.Рубинов, А.П.Иванов. *Оптика и спектроскопия*, **17**, 753 (1964)
68. А.М.Ратнер. *Журн. теор. физики*, **34**, 115 (1964)
69. Б.И.Степанов, А.Н.Рубинов. *Журн. прикл. спектроскопии*, **4**, 222 (1966)
70. А.Н.Рубинов, Б.И.Степанов. *Оптика и спектроскопия*, **22**, 605 (1967)
71. D.L.Stockman, W.R.Malory, F.K.Tittel. *Proc. IEEE*, **52**, 341 (1964)
72. Б.И.Степанов, А.Н.Рубинов, В.А.Мостовников. *Письма в ЖЭТФ*, **5**, 144 (1967)
73. Р.Sorokin, J.Lankard. *IBM J. Res. Dev.*, **10**, 162 (1966)
74. В.В.Грузинский, В.И.Данилова, К.М.Дегтяренко, Т.Н.Копылова, Б.М.Красовицкий, Н.А.Попова, Э.Г.Юшко. *Журн. прикл. спектроскопии*, **47**, 846 (1987)
75. М.М.Лойко, А.Н.Рубинов. *Приборы и техника эксперимента*, 201 (1972)
76. Б.И.Степанов, Н.Н.Бычков, Л.В.Левшин, Б.А.Константинов, А.И.Акимов, В.Е.Мнускин, А.Н.Токарева, Б.Ф.Тринчук, А.И.Сопин, Б.М.Ужинов, С.И.Дружинин. *Письма в ЖТФ*, **14**, 653 (1988)
77. М.В.Бондар, О.В.Пржонская, Е.А.Тихонов, Н.М.Федоткина. *Журн. прикл. спектроскопии*, **52**, 534 (1990)
78. Н.А.Борисевич, И.И.Калоша, В.А.Толкачев. *Журн. прикл. спектроскопии*, **19**, 1108 (1973)
79. Б.И.Степанов. *Методы расчета оптических квантовых генераторов на красителях при монохроматическом возбуждении. Часть 1*. Препринт. ИФ АН БССР, Минск, 1968
80. А.П.Симонов. Дис. д-ра физ.-мат. наук. НИФХИ, Москва, 1975
81. Л.К.Денисов, Б.М.Ужинов. *Химия гетероцикл. соединений*, **6**, 723 (1980)
82. Л.Д.Деркачева. *Оптика и спектроскопия*, **15**, 138 (1963)
83. М.Г.Кузьмин. *Докл. АН СССР*, **151**, 1371 (1963)
84. Е.М.Горяева, А.А.Крашенинников, А.В.Шабля. *Оптика и спектроскопия*, **47**, 284 (1979)
85. А.У.Khan, М.Kasha. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **80**, 1767 (1983)
86. М.Kasha. *Acta Phys. Pol., A*, **71**, 717 (1987)
87. М.Kasha. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **82**, 2379 (1986)
88. N.P.Ernsting, В.Nikolaus. *Appl. Phys. B, Lasers Opt.*, **39**, 155 (1986)
89. W.Al-Soufi, К.Н.Grellman, В.Nickel. *J. Phys. Chem.*, **95**, 10503 (1991)
90. Н.Eizenberg, В.Nickel, А.Ruth, W.Al-Soufi, К.Н.Grellman, М.Novo. *J. Phys. Chem.*, **95**, 10509 (1991)
91. Г.А.Абакумов, М.М.Местечкин, В.Н.Полтавец, А.П.Симонов. *Квантовая электроника*, **5**, 1975 (1978)
92. Г.В.Майер. Дис. д-ра физ.-мат. наук. ТГУ, Томск, 1987
93. В.П.Зволинский. Дис. д-ра хим. наук. РУДН, Москва, 1994

94. F.P.Schaefer. In *International Quantum Electronics Conference. (Abstracts of Reports)*. Miami, USA, 1968
95. F.P.Schaefer. *Angew. Chem.*, **82**, 25 (1970)
96. J.A.Myer, I.Itzkan, E.Kierstead. *Nature (London)*, **255**, 544 (1970)
97. P.J.Kovi, C.L.Miller, S.Schulman. *Anal. Chim. Acta*, **61**, 7 (1972)
98. В.В.Никифоров. Дис. канд. физ.-мат. наук. РУДН, Москва, 1984
99. D.Basting, F.P.Schaefer, B.Steyer. *Appl. Phys. B, Lasers Opt.*, **3**, 81 (1974)
100. Л.М.Рубеко. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1982
101. V.E.Joos, M.Hauser. *Arab. J. Sci. Eng. (UK)*, **17**, 209 (1992)
102. Л.И.Лобода, И.В.Соколова, А.Я.Ильченко, Т.Н.Копылова. *Квантовая электроника*, **13**, 183 (1986)
103. В.В. Snively, O.G.Peterson. *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-4**, 540 (1968)
104. B.C.Fawcett. *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-6**, 473 (1970)
105. A.Dienes, C.V.Shank, R.L.Kohn. *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-9**, 833 (1973)
106. K.H.Drexhage, G.R.Erikson, G.H.Hawks, G.A.Reynolds. *Opt. Commun.*, **15**, 399 (1975)
107. M.Takakusa, U.Itoh. *Opt. Commun.*, **26**, 401 (1978)
108. Л.М.Рубеко, А.И.Акимов, Л.К.Денисов, Б.М.Ужинов. *Журн. прикл. спектроскопии*, **35**, 436 (1981)
109. M.Maeda, Y.Miyazoe. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **11**, 692 (1972)
110. Ф.А.Михайленко, О.В.Морейко, О.В.Прожонская, Е.А.Тихонов. *Квантовая электроника*, **7**, 572 (1980)
111. Л.Д.Деркачева, А.И.Крымова, В.А.Петухов. *Квантовая электроника*, **10**, 636 (1983)
112. R.Srinivasan, R.J.Gutfeld, C.S.Angadiyavar, R.W.Dreyfus. *Chem. Phys. Lett.*, **25**, 537 (1974)
113. R.J.Gutfeld, B.Welber, E.E.Tynan. *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-6**, 532 (1970)
114. R.Srinivasan. *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-5**, 552 (1969)
115. Н.В.Королькова, М.Г.Рева, Б.М.Ужинов. *Квантовая электроника*, **14**, 837 (1987)
116. С.И.Дружинин, С.А.Крашаков, И.В.Трояновский, А.И.Акимов, И.Н.Тур, Л.Ш.Афанасиади, Б.М.Ужинов. *Журн. прикл. спектроскопии*, **48**, 391 (1988)
117. Л.И.Лобода, И.В.Соколова, Л.М.Дегтяренко, А.Я.Ильченко, А.В.Кропачев. *Изв. вузов. Физика*, **31**, 103 (1988)
118. E.D.Stokes, F.B. Dunning, R.F. Stebbings, G.K. Walters, R.D.Rundel. *Opt. Commun.*, **5**, 267 (1972)
119. C.V.Shank, A.Dienes, A.M.Trozzolo, J.A.Myer. *Appl. Phys. Lett.*, **16**, 405 (1970)
120. E.J.Schimitschek, J.A.Trias, P.R.Hammond, R.L.Atkins. *Opt. Commun.*, **11**, 352 (1974)
121. G.Marowsky. *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-9**, 245 (1973)
122. M.Takakusa, U.Itoh, H.Anzai, H.Masuko, T.Sato. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**, 1461 (1978)
123. S.Yamashita. *Rep. Fac. Sci. Shizuoka Univ.*, **23**, 15 (1989)
124. D.A.Parthenopoulos, M.Kasha. *Chem. Phys. Lett.*, **146**, 77 (1988)
125. A.U.Acuna, F.Amat-Guerri, J.Catalan, A.Costela, J.M.Figuera, J.M.Munoz. *Chem. Phys. Lett.*, **132**, 567 (1986)
126. A.U.Acuna, A.Costela, J.M.Munoz. *J. Phys. Chem.*, **90**, 2807 (1986)
127. A.U.Acuna, F.Amat-Guerri, A.Costela, A.Douhal, J.M.Figuera, F.Florido, R.Sastre. *Chem. Phys. Lett.*, **187**, 98 (1991)
128. M.L.Ferrer, A.U.Acuna, F.Amat-Guerri, A.Costela, J.M.Figuera, F.Florido, R.Sastre. *Appl. Opt.*, **33**, 2266 (1994)
129. A.Grabowska, J.Sepiol, C.Rulliere. *J. Phys. Chem.*, **95**, 10493 (1991)
130. L.Kaczmarek, B.Nowak, J.Zukowski, P.Borowicz, J.Sepiol, A.Grabowska. *J. Mol. Structure*, **248**, 189 (1991)
131. Е.Харт, М.Анбар. *Гидратированный электрон*. Атомиздат, Москва, 1973
132. Л.М.Рубеко, И.В.Краснов, Г.А.Малышев, С.А.Крашаков, Н.А.Козлов, Л.К.Денисов, Б.М.Ужинов. *Журн. прикл. спектроскопии*, **32**, 262 (1980)
133. P.Chou, T.J.Aartsma. *J. Phys. Chem.*, **90**, 721 (1986)
134. А.И.Акимов, Н.В.Королькова, Н.В.Курухтин, М.Б.Левин, М.Г.Рева, Б.М.Ужинов, В.В.Фадеев. *Квантовая электроника*, **15**, 1001 (1988)

EXCITED STATE PROTON TRANSFER LASERS

B.M.Uzhinov, S.I.Druzhinin

*M.V.Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry
Leninskie Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)932—8846*

Excited state proton transfer lasers are considered. The working principle of photochemical laser is described. The criteria of acid-base systems selection for active media of photochemical lasers are stated. The list of acid-base laser systems, working conditions and radiation characteristics of photochemical lasers are given. The specific losses in photochemical lasers are analyzed. The method of tuning range increasing of photochemical laser radiation are described.

Bibliography — 134 references.

Received 5th November 1997