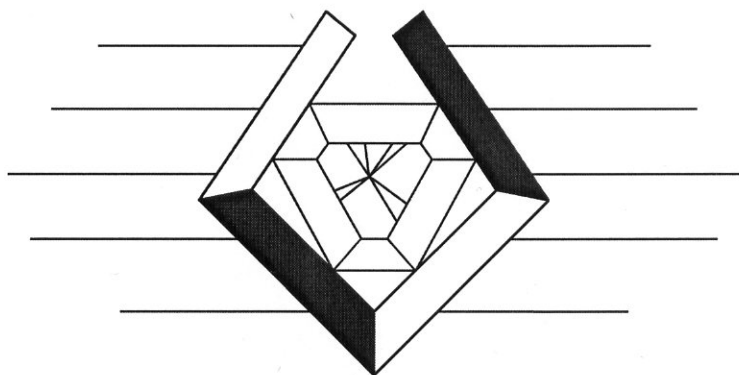


Выдающиеся ученые



Университета ИТМО

ВЫДАЮЩИЕСЯ УЧЕНЫЕ УНИВЕРСИТЕТА ИТМО

*Серия монографий ученых Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики
(бывшего Ленинградского института точной механики и оптики)*



Выпуск 11

Основана в 2000 году по решению
Ученого Совета университета
в ознаменование 100-летия со дня создания
в составе Ремесленного училища цесаревича Николая
Оптико-механического и часового отделения,
превращенного трудами нескольких
поколений профессоров и преподавателей
в один из ведущих
университетов России

Редакционная коллегия серии:

*проф. В. Н. Васильев (председатель), проф. Г. Н. Дульнев,
проф. Ю. Л. Колесников, проф. Г. И. Новиков,
проф. М. И. Потеев (ученый секретарь)*

*Главный редактор — заслуженный деятель науки и техники РСФСР,
академик Российской академии естественных наук,
профессор Г. Н. Дульнев*

**В. И. Земский
Ю. Л. Колесников
И. К. Мешковский**

**Физика и техника
импульсных лазеров
на красителях**

Земский В. И., Колесников Ю. Л., Мешковский И. К. Физика и техника импульсных лазеров на красителях. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2005. – 176 с.

В монографии обобщен материал, отражающий основные проблемы в технике лазеров на красителях. Рассмотрены физические принципы фотовозбуждения и фотораспада основных классов органических красителей, используемых в лазерной технике. Проанализированы материалы, используемые для создания активных элементов лазеров на красителях. Обсуждены методы оптической накачки и пути компенсации фотораспада молекул красителей. Представлены эксплуатационные характеристики некоторых импульсных лазеров на красителях. Впервые освещены данные о современных мощных импульсных лазерах на основе нанопористых силикатных матриц с внедренными молекулами красителя.

Для студентов старших курсов и аспирантов, а также научных сотрудников и инженеров, специализирующихся в области создания и применения лазеров на красителях.

The monograph contains outcomes of fundamental problems in technology of dye lasers. Physical principles of photoexcitation and photodecomposition of basic classes of dye lasers applied in laser technologies are considered. Materials for creation of active elements of dye lasers are analyzed. Methods of optical pumping and ways of dye molecule decomposition compensation are discussed. Performance parameters of pulse dye lasers are presented. For the first time information on modern powerful pulse lasers on the basis of nanoporous silica matrices impregnated with dye molecules is shown.

For undergraduate and postgraduate students as well as for researches and engineers specializing in the field of development and application of dye lasers.

ISBN 5-7577-0187-0

- © Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, 2005.
- © Издательство «ИВА», 2005.

Идея создания лазеров, работающих на жидких растворах органических красителей, возникла практически с момента появления лазеров. Такие лазеры были созданы и они появились на рынке.

Улучшение параметров жидкостных лазеров на красителях многие исследователи связывали с созданием твердотельных активных элементов на основе твердых растворов. Использование пластических масс в качестве растворителя не могло решить одной из главных проблем — необходимости повышения термооптических характеристик активных элементов.

Идея использования пористого стекла в качестве растворителя появилась в ЛИТМО в 1976 году и связана с именем И. К. Мешковского, который заведовал кафедрой «Общей и физической химии» и получил первое авторское свидетельство на активный элемент лазера на основе пористого стекла с внедренными молекулами красителя.

Успех этой идеи был обусловлен еще тем, что в работе принял активное участие опытный физик-исследователь В. И. Земский, который работал на той же кафедре.

Благодаря упорной работе, которую вели И. К. Мешковский и В. И. Земский, впервые была получена генерация на активных элементах из пористого стекла, в поры которого были введены молекулы красителя *Родамин 6G*. Настоящую оценку этому результату не могли дать специалисты ЛИТМО и произошло чудо... Дальнейшие события развивались по сценарию, достойному детективного жанра. Однажды в ЛИТМО приехал лауреат Нобелевской премии, член президиума АН СССР, академик А. М. Прохоров, и ректор ЛИТМО проф. Г. Н. Дульнев рассказал ему о полученном на кафедре «Общей и физической химии» результате и попросил А. М. Прохорова изложить свое мнение по поводу перспектив дальнейшего исследования в области твердотельных лазеров на основе активных элементов из пористого стекла с внедренными молекулами красителя.

Встреча проходила в кабинете профессора М. М. Русинова в здании ЛИТМО на пер. Гривцова. И. К. Мешковский детально рассказал А. М. Прохорову о полученных результатах.

В завершении А. М. Прохоров предложил в срочном порядке направить специалистов ЛИТМО в Москву в Институт общей физики

АН СССР для разработки и проведения эксперимента по созданию первого лазера на активном элементе из пористого стекла. Далее И. К. Мешковский и В. И. Земский в течение трех недель вместе с О. М. Стельмахом и Б. Б. Крынецким из лаборатории А. М. Прохорова впервые построили экспериментальный лазер на активных элементах из пористого стекла и были сделаны первые публикации в Известиях АН СССР и получено новое авторское свидетельство.

Далее по инициативе академика А. М. Прохорова и ректора ЛИТМО профессора Г. Н. Дульнева была создана межведомственная научная программа, утвержденная Президентом Академии Наук СССР академиком А. П. Александровым и Министром высшего и среднего специального образования СССР В. П. Елютиным.

В работу включились сотрудники ЛИТМО: К. И. Крылов, А. В. Сечкарев, Г. Б. Альтшулер, Ф. М. Алиев, аспиранты Ю. Л. Колесников, И. А. Соколов, Е. Г. Дульнева.

В результате проведения этих работ удалось реализовать основные преимущества твердотельных активных элементов на основе пористого стекла. Были созданы активные элементы, позволяющие получать импульсы до 40 Дж. В этих экспериментах особая роль принадлежит Ю. Л. Колесникову, который принял непосредственное участие в построении мощных импульсных лазеров.

По упомянутой тематике защитили докторские диссертации И. К. Мешковский, В. И. Земский, В. Н. Бегер, Ю. Л. Колесников.

*Г. Н. Дульнев,
главный редактор серии*

Развитие методов лазерной спектроскопии, медицинских лазеров, методов лазерного зондирования, методов лазерного охлаждения частиц, методов дистанционного контроля продуктов питания и многих других применений стимулирует развитие лазеров на молекулах красителей, обладающих уникальным набором технических параметров. К основным достоинствам использования молекул красителей в квантовой электронике следует отнести:

- рекордно высокие коэффициенты преобразования энергии накачки в энергию излучения лазера (до 70 %);
- рекордные параметры возможной перестройки частоты лазерного излучения;
- нелинейные свойства молекул красителей, позволяющие создавать оптические лазерные усилители и автогенераторы импульсов света пикосекундной и фемтосекундной длительности.

Кроме этого, лазеры на красителях обладают умеренной ценой и поэтому широко доступны.

Число работ в упомянутых областях превышает 5 тыс., и ежегодно появляется несколько сотен новых работ. Нужно отметить, что известно несколько обзоров по лазерам на красителях, но они относятся к начальному периоду появления этих лазеров, которые блестяще отражены в монографии Шефера [153].

Настоящая работа ставит своей целью представить современное состояние работ в области лазеров на молекулах органических красителей, ретроспективы современных проблем и отразить новые тенденции, отмечаемые в литературе.

Монография подготовлена специалистами, которые много лет занимаются разработкой и применением лазеров на красителях. Это позволяет надеяться на то, что в ней представлены наиболее значительные и важные работы.

Авторы стремились сосредоточить внимание на рассмотрении основных проблем, связанных с недостатками лазеров на красителях. К их числу относятся проблемы:

- проблему низкой фотостойкости молекул красителей, ограничивающей срок службы активных тел лазеров;

– тепловых и конвективных оптических неоднородностей растворов органических красителей, ограничивающих яркость лазерного излучения из-за рассеяния;

– оптического пробоя на поверхности активных элементов и в объеме, ограничивающую энергетические характеристики лазеров;

– потерь энергии излучения лазера за счет снятия инверсии при возникновении поперечной генерации в широкоапертурных активных элементах;

– образования углеродных частиц в органических растворителях;

– нарушения сплошности растворителя при кавитации, приводящих к полной деградации активного тела лазера.

Рассмотрены и другие вопросы, связанные с созданием лазеров на красителях. По каждой из упомянутых проблем указаны пути их решения, представленные в литературе. На основе анализа литературных данных представлены возможные конструктивные решения лазера на молекулах красителя, которые позволяют избавиться от большинства перечисленных проблем.

ГЛАВА 1. ОРГАНИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ

1.1 СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

Способность растворов красителей эффективно генерировать вынужденное излучение связана с большими сечениями оптических переходов (σ) в этих соединениях, превышающими сечения переходов в твердотельных активных средах в тысячи раз. Это позволяет получать большие коэффициенты усиления и эффективную генерацию при малой концентрации молекул красителя ($C=10^{-5}-10^{-4}$ М/л) и малой длине активной среды (1–10мм). В то же время, предельно достижимые времена жизни возбужденных состояний (τ) красителей почти на пять-шесть порядков меньше, чем у твердотельных лазеров. Уровень пороговой плотности мощности накачки лазеров в значительной степени определяется величиной $1/\sigma\tau$. Отсюда следует, что, для лазеров на красителях плотность мощности накачки существенно выше, чем для твердотельных лазеров. Требования к интенсивности накачек красительных лазеров снижаются вследствие значительного длинноволнового смещения спектра флуоресценции относительно полосы поглощения (квази-четырёх-уровневая схема генерации) и больших значений сечений переходов с испусканием в этих средах. В первых лазерах на красителях для накачки использовалось моноимпульсное излучение наносекундных твердотельных лазеров. В настоящее время разработаны лазеры с накачкой от импульсных ламп и лазеров непрерывного действия.

Уже в первых публикациях, посвященных лазерам на красителях [193, 298, 300], сообщалось о генерации излучения растворами молекул из разных классов органических многоатомных соединений. К этому времени были достаточно хорошо известны общие закономерности фотофизических и фотохимических процессов в органических красителях, а также абсорбционные, флуоресцентные, кинетические и фотохимические свойства большого числа молекул разных классов в условиях малоинтенсивного возбуждения [196]. Эти сведения значительно облегчили поиск и направленный синтез оптимальных активных сред

для расширения спектрального диапазона генерации и спектральной области эффективных накачек. В то же время использование красителей в условиях мощных накачек поставило вопрос о влиянии длины волны, мощности и длительности возбуждения на нестационарные фотофизические и фотохимические параметры активных сред.

В период 60–80 гг. были выделены несколько классов органических соединений с сопряженными связями для активных сред и разработаны эффективные лазерные среды. Например, в каталоге [127] представлены сведения о 470 генерирующих красителях. В настоящее время спектры поглощения и генерации лазерных красителей перекрывают диапазон от ближней УФ до ближней ИК области.

За прошедший период были опубликованы несколько обзоров, посвященных лазерам на красителях и органическим активным средам, например, [294], и монографии [123, 153].

1.2 КЛАССИФИКАЦИЯ И СВОЙСТВА НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кумариновые красители

Общая формула *кумаринов* изображена на рис. 1. Хромофоры кумаринов имеют две мезомерные формы *A* и *B*. Оптические переходы в полярной форме *B* смещены в длинноволновую сторону относительно переходов в форме *A*. В основном состоянии S_0 статистический вес формы *A* заметно больше.

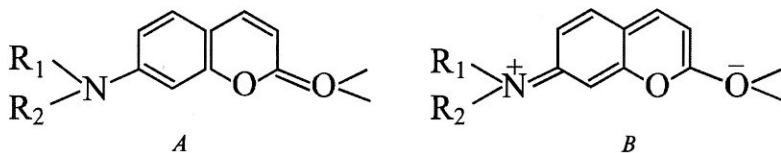


Рис. 1. Общая структура хромофора кумариновых красителей

Положение спектров поглощения и флуоресценции определяется соотношением статистических весов форм *A* и *B*. Изменение спектральных параметров достигается изменением заместителей или введением дополнительных циклических групп. Например, введение электронодонорных алкильных групп увеличивает статистический вес формы *B*. Для красителей кумарин 120 ($R_1=R_2=H$), кумарин 2 ($R_1=H$

и $R_2=C_2H_5$) и кумарин 1 ($R_1=R_2=C_2H_5$) максимум полосы поглощения смещается в последовательности $\lambda_{\text{мп}}=351; 364$ и 373 нм. Сечения переходов кумаринов равны $(1\div 2,5)\cdot 10^{-16}$ см². Вторые полосы поглощения кумаринов сдвинуты на $(11000\div 14000)$ см⁻¹, их плотности равны $(20\div 80)\%$ плотности длинноволновой полосы.

В долгоживущем возбужденном состоянии S_1 молекула преимущественно имеет форму *B*. Изменение электронного распределения в молекуле вызывает перестройку ее сольватного окружения. Все это приводит к сильному длинноволновому смещению полосы флуоресценции кумаринов, некоторому увеличению сечений переходов с испусканием и малому перекрытию спектров поглощения и флуоресценции (рис. 10). Еще большее увеличение стоковского сдвига и рост сечений испускания в кумариновых соединениях возникает в результате реакций протонирования и депротонирования при изменении кислотно-основного равновесия в основном и возбужденном состояниях. Время жизни флуоресцентного состояния равно $(3\div 4)$ нс. После излучения кванта флуоресценции молекула переходит в неустойчивое нижнее состояние флуоресцирующего комплекса, которое быстро релаксирует, переходя в основное состояние устойчивого комплекса, определяющего спектр поглощения.

Измерения наведенного поглощения из S_1 , проведенные для некоторых кумаринов, показали, что спектр этого поглощения перекрывается со спектром поглощения из S_0 стабильной формы.

Незначительное перекрытие спектров поглощения и флуоресценции, малые потери на наведенное поглощение из возбужденных состояний и быстрая релаксация основного состояния флуоресцирующего комплекса обеспечивают малые потери излучения и широкую область перестройки спектра генерации растворов кумаринов.

В литературе приведены сведения о генерационных параметрах ~ 90 кумаринов разного строения. Спектры генерации этих соединений перекрывают диапазон от 370 до 600 нм. Область перестройки длины волны генерации на одной активной среде (кислый раствор) — до 220 нм. Эффективность генерации до 30 % (моноимпульсная накачка в первую полосу поглощения).

Для кумариновых красителей характерна сравнительно малая фотостойкость, особенно при действии УФ излучения.

Ксантеновые красители

Ксантеновые красители — соединения, содержащие в своей структуре ксантеновое ядро. К этому классу относятся флуоресцеиновые, родаминовые и пирониновые красители. В родаминовых и флуо-

ресцеиновых красителях в ксантеновое ядро введена циклическая карбоксифенильная группа в пароположении относительно атома кислорода ядра. Введение в ксантеновое ядро различных заместителей и циклических групп позволяет изменять положение спектров поглощения и флуоресценции на ~ 100 нм. Родаминовые и пирониновые красители относятся к типу т.н. катионных красителей, состоящих из органического катиона, и неорганического аниона (Cl^- , ClO_4^- и др.). Спектральные свойства этих красителей определяются оптическими переходами в органическом катионе. Общая формула хромофора ксантеновых катионов представлена на рис. 2.

Ксантеновые катионы имеют две мезоструктуры, статистические веса которых равны и в основном, и в возбужденном флуоресцентном состояниях. Это приводит к отсутствию статического дипольного момента и малым изменениям сольватного окружения при возбуждении молекулы. Как следствие, спектры поглощения и флуоресценции ксантенов сильно перекрываются и близки к зеркально-симметричным. Стоксов сдвиг в этих соединениях не более 20 нм.

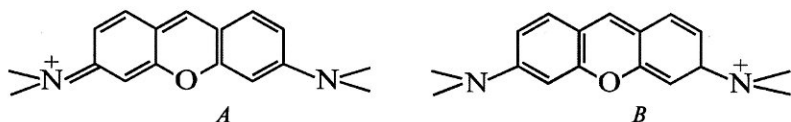


Рис.2. Общая структура катиона ксантеновых красителей

Сечения переходов в длинноволновой полосе $(2,5+4,5) \cdot 10^{-16}$ см². Время жизни возбужденных состояний $(3,5+7,5)$ нс. Вторые полосы поглощения родаминов сдвинуты на $(12000 \div 14000)$ см⁻¹, их плотности равны $(10 \div 20)$ % плотности длинноволновой полосы.

Исследования родаминов 6Ж и 3В показали, что спектр поглощения из состояния S_1 смещен в коротковолновую сторону относительно полосы перехода $S_0 \rightarrow S_1$. Спектр триплет-триплетного перехода существенно шире синглетных полос и перекрывается со спектром испускания. Для многих родаминов характерны малые выходы внутренней и интеркомбинационной конверсии и, соответственно высокий выход флуоресценции (70–90 %). Выходы необратимого фотораспада растворов родаминовых красителей заметно меньше, чем для других классов генерирующих соединений (кроме оксазинов и феналеминов). Например, для этанольного раствора родамина 6Ж, находящегося в равновесии с кислородом воздуха, выход необратимого фотораспада $\sim 10^{-7}$ мол/квант.

Большие значения сечений переходов и времен жизни возбужденного состояния, малые потери на наведенное поглощение,

высокий выход флуоресценции и высокая фотостойкость делают родаминовые соединения отличными лазерными средами (эффективность генерации до 25 % при моноимпульсной накачке во вторую полосу поглощения). В настоящее время известны ~30 эффективно генерирующих ксантеновых соединений, спектры генерации которых перекрывают диапазон 500–850 нм. К недостаткам этих соединений следует отнести сравнительно малый диапазон перестройки спектра генерации (~50 нм), что связано с малым стоксовым сдвигом спектров поглощения и флуоресценции.

Оксазиновые красители

Структура *оксазинового ядра* отличается от ксантенового ядра атомом азота, введенным в центральное паразположение относительно атома кислорода. Спектры поглощения оксазинов смещены на ~100 нм в длинноволновую сторону относительно спектров пиронинов с теми же заместителями. Спектры поглощения и флуоресценции близки к зеркально-симметричным, стоксов сдвиг ~30 нм. Сечения переходов в длинноволновой полосе и времена жизни возбужденного состояния оксазинов близки к σ_{01} и τ_1 родаминов. Вторые полосы поглощения сдвинуты на $(13000\div 15000)$ см⁻¹, их плотности составляют $(15\div 20)$ % плотности длинноволновой полосы.

Интенкомбинационная конверсия имеет малый выход. Выходы внутренней конверсии больше, а выходы флуоресценции меньше (30–40 %), чем у родаминов. Входы необратимого фотораспада оксазинов меньше, чем у ксантеновых красителей. Имеются сведения о 9 оксазиновых соединениях, спектры генерации которых перекрывают диапазон 645–900 нм. Эффективность генерации этих сред ~5 % при моноимпульсной накачке во второй полосе поглощения и до 15 % при накачке в длинноволновой полосе.

Полиметиновые красители

Строение *полиметиновых красителей* позволяет изменять положение спектров переходов $S_0 \leftrightarrow S_1$ в широком спектральном диапазоне. На рис. 3 представлена одна из мезоструктур полиметинового катиона. Хромофор этих красителей включает так называемую полиметиновую цепь, состоящую из нечетного числа метиновых групп СН и конечных атомов азота. На длину волны перехода влияет строение концевых групп и длина метиновой цепи. В лазерных средах используются красители с гетероциклическими концевыми группами. При одинаковых концевых группах увеличение длины цепи на одну карбоцианиновую

группу (содержащую две метиновые группы) приводит к длинноволновому смещению полосы поглощения на ~ 100 нм.

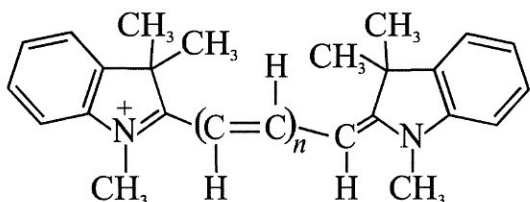


Рис.3. Катион симметричного полиметинового красителя с индолиновыми концевыми группами: n – число карбоцианиновых групп. НІДСІ ($n=2$), НІТСІ ($n=3$)

Полиметиновый катион с одинаковыми концевыми группами (симметричный краситель) имеет две мезоструктуры с одинаковым статистическим весом. Спектры поглощения и испускания почти зеркально-симметричны (рис. 8), стоксов сдвиг лежит в диапазоне 20–50 нм, перекрытие спектров поглощения и флуоресценции значительно. Сечения переходов в полиметинах зависят от длины цепи и имеют максимальные величины для красителей с двумя и тремя карбоцианиновыми группами. В ди- и трикарбоцианинах величины сечений $S_0 \rightarrow S_1$ переходов – $\sigma_{01} = (7-9) \cdot 10^{-16}$ см². Вторые полосы поглощения ди- и трикарбоцианинов сдвинуты на $(12000+16000)$ см⁻¹, их плотности равны $(2+8)$ % плотности длинноволновой полосы.

Время жизни состояния S_1 – $\tau_1 = (1+2)$ нс. Величина τ_1 полиметинов в значительной степени определяется процессом фотостереоизомеризации – поворотом фрагмента молекулы вокруг связи цепи. В результате поворота молекула либо безызлучательно переходит в состояние S_0 исходной стабильной молекулы, либо преобразуется в S_0 нестабильной стереоформы (фотоизомера). Вероятность первого процесса в несколько раз больше вероятности образования фотоизомера. Интеркомбинационная конверсия в полиметиновых красителях незначительна. В жидких растворителях выход флуоресценции ди- и трикарбоцианинов не превышает 55 %. Смещение длины волны поглощения в ИК область приводит к сильному падению выхода флуоресценции в тетра- и пентакарбоцианинах.

Время жизни основного состояния нестабильного фотоизомера лежит в диапазоне $10^{-4} - 10^{-3}$ с. Спектр поглощения фотоизомера ди- и трикарбоцианинов смещен в длинноволновую сторону относительно спектра $S_0 \rightarrow S_1$ стабильных молекул. Выход флуоресценции нестабильных фотоизомеров в несколько раз меньше выхода для стабильной

формы. Нестабильные фотоизомеры полиметинов способны генерировать вынужденное излучение.

Положение максимума длинноволновой полосы наведенного поглощения из S_1 зависит от длины цепи. Например, в трикарбоцианине НТСИ положение этой полосы близко к полосе перехода $S_0 \rightarrow S_1$ (длинноволновый сдвиг на ~ 4 нм), а в дикарбоциане НДЦИ с теми же концевыми группами длинноволновый сдвиг полосы наведенного поглощения существенно больше (~ 50 нм). Полоса триплет-триплетного поглощения полиметинов сдвинута в длинноволновую сторону относительно полосы $S_0 \rightarrow S_1$ [238].

Фото- и термостабильность полиметиновых красителей зависит от длины цепи и строения концевых групп. Для наиболее стойких дикарбоцианинов при накачке в первую полосу поглощения выход необратимого фотораспада $1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-6}$ мол/квант ($C = 3 \cdot 10^{-6}$ мол/л). Увеличение длины метиновой цепи приводит к росту выхода фотодеструкции и к падению времени деструкции микрокристаллов и растворов красителя при хранении в темноте.

В настоящее время имеются сведения приблизительно о 170 генерирующих полиметиновых соединениях. Спектры генерации сравнительно устойчивых полиметинов перекрывают диапазон 540–1320 нм. Эффективность генерации до 40 %. Область перестройки спектра генерации на одной активной среде до 50 нм (симметричные красители) и до 100 нм (несимметричные красители). Полиметиновые среды способны генерировать за один моноимпульс накачки в двух спектральных диапазонах, что связано с вынужденными переходами в стабильных молекулах и в нестабильных фотоизомерах. В [261] сообщается о получении генерации в диапазонах 1,18–1,54 и 1,4–1,8 мкм.

Сцинтилляторы

Для получения генерации в коротковолновой области используют соединения разной структуры, некоторые из которых относятся к классу *сцинтилляторов*. Многие из этих соединений представляют собой цепи, составленные из фенильных и пятиугольных циклических групп, иногда с включением четного числа метиновых групп. На рис. 4 приведены структуры двух соединений, генерирующих в УФ и синей области.

Спектры поглощения и флуоресценции красителей этой группы перекрываются незначительно, стоксовы сдвиги 70–90 нм. Сечения переходов в первой полосе поглощения $(1,6+2,5) \cdot 10^{-16}$ см², время жизни флуоресценции $(1+1,5)$ нс. Вторая полоса поглощения сдвинута на $(7000+12000)$ см⁻¹. Ее плотность составляет $(60+80)$ % плотности

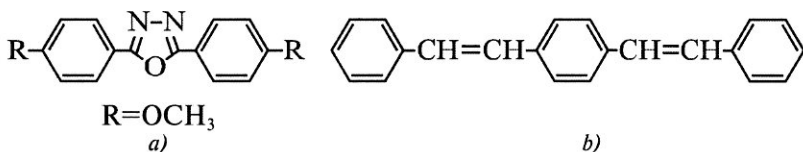


Рис. 4. Структура красителей, генерирующих у 365 нм (дифенилоксадиазол, а) и 416 нм (дистирилбензол, б)

длинноволновой полосы. Для этих соединений характерен высокий выход флуоресценции (до 99 %).

В литературе представлены данные приблизительно о 90 активных сред такого типа, спектры генерации которых перекрывают диапазон от 340 до 490 нм.

Пирилевые соли

Общая формула *пирилевых катионов* представлена на рис. 5. Спектральные свойства пирилевых солей варьируются при изменении заместителей R_i . В основном состоянии стабильная молекула как правило неплоская. Переход стабильной молекулы в возбужденное состояние S_1 вызывает внутримолекулярный перенос заряда, изменение геометрической структуры и сольватного окружения. Флуоресценция связана с переходом из возбужденного состояния перестроенной формы. Основное состояние перестроенной формы нестабильно и релаксирует в S_0 стабильной молекулы. Время этой релаксации меньше времени жизни флуоресценции.

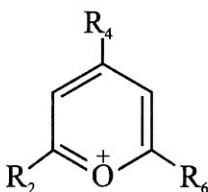


Рис. 5. Общая формула катиона пирилевой соли

Спектры длинноволнового поглощения и флуоресценции близки к зеркально-симметричным, но стоксов сдвиг велик (100–125 нм) и перекрытие спектров мало. Сечения переходов $S_0 \rightarrow S_1$ стабильной молекулы лежат в диапазоне $(1,6-2,8) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$. В пирилевых солях в спектре поглощения присутствуют несколько заметно перекрывающихся полос

с близкими плотностями. Например, для соединения, спектр которого представлен на рис. 9, максимумы таких полос расположены у 515, 435 и 331 нм, а отношения плотностей этих полос равны 0.7 : 1 : 0.4. Время жизни флуоресцентного состояния 2÷4 нс.

В молекуле перестроенной формы спектр переходов $S_0 \rightarrow S_1$ сдвинут в длинноволновую сторону, а сечения заметно (в 2–3 раза) больше, чем у стабильной молекулы. Спектр поглощения из S_1 перестроенной формы сдвинут в коротковолновую сторону относительно $S_0 \rightarrow S_1$ стабильной молекулы (рис. 9).

Выходы фотораспада пирилеиновых солей при накачке в длинноволновой полосе поглощения составляют 10^{-4} – 10^{-5} мол/квант ($C=3 \cdot 10^{-5}$ М/л).

В литературе сообщается о 64 генерирующих пирилеиновых соединениях. Спектры генерации перекрывают диапазон 440–770 нм, ширина перестройки спектра на одной активной среде до 130 нм, эффективность генерации до 20 %.

Феналемины

Лазерные параметры красителей этого класса исследованы позднее представленных здесь других органических соединений. Общая формула *феналеминовых красителей* показана на рис. 6. Для изменения спектральных параметров заместители вводятся в положения, отмеченные цифрами.

Стоксовы сдвиги спектров феналеминов находятся в диапазоне 26–50 нм. Входы флуоресценции велики, фотостабильность некоторых соединений выше, чем у родамина 6Ж.

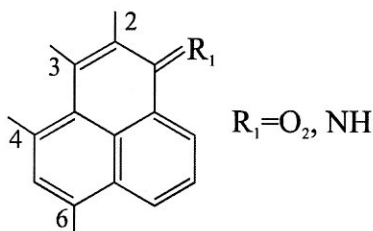


Рис. 6. Общая формула феналеминовых красителей

Имеются сведения о нескольких эффективно генерирующих феналеминах. У них при накачке второй гармоникой неодимового лазера спектр генерации перекрывает диапазон 600–670 нм, а перестройка спектра генерации на одной активной среде происходит до 50 нм.

Промышленное производство лазерных красителей и новые разработки

Выбор основных классов генерирующих соединений и наиболее эффективных и стабильных красителей осуществлялся в течение 70–80 гг. Отобранные соединения преимущественно использовались при накачках гармониками твердотельных лазеров, излучением импульсных и непрерывных газовых лазеров (азотный, аргоновый и криптоновый) или при ламповой накачке.

В последующие годы интерес проявляется к подбору активных сред лазеров для накачки УФ излучением эксимерных лазеров (XeCl-лазер, $\lambda=308$ нм, KrF-лазер, $\lambda=248$ нм). Исследуются как красители из известных классов, так и новые соединения. Разработаны новые среды для области генерации 340–440 нм (Exalite – производные терфенилов (terphenyl) [279] и трифенила (triphenyl) [234]), а также стироловые соединения (styryl) с длинной цепью сопряжения, спектры генерации которых перекрывают диапазон 730–1084 нм [280]. В [211] сообщается о разработке нового класса водорастворимых соединений – белофоров – активных сред для синей области (у 440 нм) с КПД ~20 % и большим сроком службы.

Разработан новый класс органических соединений пиррометинов, (purgomethene), эффективно генерирующих в зеленой области при накачке импульсными лампами [214, 215, 224]. Синтез и фотофизические свойства ряда новых полиметинов и стиролов описаны в [87]. В [251, 253, 302] представлены сведения о новых активных средах для генерации в видимой области спектра, полученных на производных акридиновых соединений. Новые лазерные среды в видимой области разработаны также на основе изомеров двух родаминовых красителей [289]. В [307] представлены сведения о пяти производных стильбена, генерирующих у 630 нм при двухфотонной накачке излучением неодимового лазера (1064 нм) с эффективностью ап-конверсии (up-conversion) ~11 %.

В настоящее время налажено промышленное производство большого числа эффективных лазерных красителей из классов *сцинтилляторов, эксалитов, кумаринов, пиррометинов, ксантенов, оксазинов, стиролов, феналеминов и полиметинов*, – всего около 100 соединений, генерирующих в диапазоне 311–1320 нм (можно указать фирмы «Альфа-Аконис», Россия и Exciton. Inc., США). Некоторые генерирующие пирилиевые соединения и полиметиновые красители выпускаются как сенсibilизаторы фотоматериалов и фотополупроводников.

1.3 ФОТОФИЗИКА ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

Строение молекул красителей и тип междуатомных связей

Органические соединения, используемые в лазерной физике как активные среды и модуляторы добротности, представляют собой ненасыщенные производные углеводов с одиночными и двойными связями. Чередующиеся одиночные и двойные связи называются сопряженными. Цепочка из атомов углерода и включенных в нее гетероатомов (N, O и др.), соединенных сопряженными связями, называется цепью сопряжения. Фрагмент молекулы с цепью сопряжения, определяющий сечения переходов и положение полосы поглощения, называют хромофором. В образовании двойных связей в таких молекулах участвуют как σ , так и π – электроны. При σ -связи волновые функции электронов вращательно симметричны относительно направления связи. Для π -связи волновые функции электронов имеют вращательную симметрию относительно направления, перпендикулярного связи, и узел у ядра. Наибольшая энергия π -связи атомов соответствует параллельному расположению осей симметрии орбит π -электронов. Максимальная прочность π -связей и минимальная свободная энергия молекулы достигаются при плоском строении цепи сопряжения, при этом максимумы электронной плотности π -электронов расположены симметрично выше и ниже плоскости цепи. Таким образом для молекул с цепью сопряжения характерно существование жесткого плоского молекулярного скелета.

Молекулы с цепью сопряженных связей имеют большие величины сечений оптических переходов: $\sigma = (1+10) \cdot 10^{-16} \text{см}^2$, что приводит к интенсивной окраске их кристаллов и растворов. Благодаря этому свойству соединения такого строения, поглощающие видимый свет, получили наименование *красители*. В лазерной физике это название используется для всех соединений с сопряженными связями.

Система энергетических состояний молекул красителей

Интенсивное поглощение оптического излучения молекулами с сопряженными связями определяется разрешенными переходами в системе синглетных состояний с антипараллельными спинами (S_i). Это связано с синглетной природой нижнего энергетического состо-

яния красителей (S_0). Теоретическое рассмотрение показывает, что каждому возбужденному синглетному состоянию соответствует состояние с параллельными спинами — триплетное состояние T_i с несколько меньшей энергией (рис. 7).

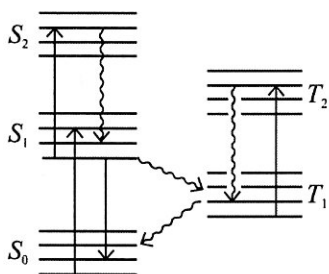


Рис. 7. Система энергетических состояний молекул красителей. Прямые и волнистые стрелки — оптические и безызлучательные переходы соответственно

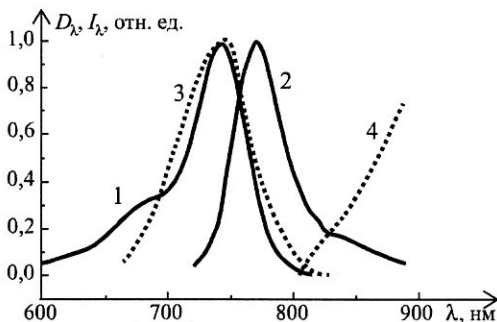


Рис. 8. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) раствора полиметинового красителя НТСИ в этиловом спирте (переходы $S_0 \leftrightarrow S_1$). Спектры переходов $S_1 \rightarrow S_n$ (3) и $T_1 \rightarrow T_n$ (4)

Таким образом, система энергетических состояний молекул красителей содержит две подсистемы уровней с разными спинами. Переходы внутри каждой подсистемы разрешены и имеют силы осциллятора, близкие к единице. В то же время существует жесткий спиновый запрет для оптических переходов между состояниями разных подсистем.

Процессы релаксации возбуждения

При поглощении кванта излучения молекула, находящаяся в основном состоянии S_0 , переходит в одно из возбужденных синглетных состояний S_i . Время релаксации энергии возбуждения (время жизни этого состояния τ_i) зависит от ряда процессов. Верхний предел значений τ_i определяется процессами спонтанного испускания с $\tau_{i\text{krad}} = 1/A_{ik}$, где A_{ik} — коэффициент Эйнштейна для спонтанного перехода $S_k \leftarrow S_i$. Энергия возбуждения теряется вследствие безызлучательных переходов между уровнями подсистемы синглетных термов (внутренняя конверсия, τ_{ic}) и между уровнями разных подсистем (интеркомбинационная конверсия, τ_{icc}). Кроме того, распад возбужденных состояний происходит при фотохимических реакциях (τ_{ph}), приводящих к обратимой или необратимой деструкции молекулы, и в результате процессов меж-

молекулярной передачи энергии (тушение τ_q). Скорость релаксации возбужденного состояния S_i определяется соотношением

$$\frac{1}{\tau_i} = \sum \left(\frac{1}{\tau_{ikrad}} + \frac{1}{\tau_{ikic}} + \frac{1}{\tau_{ikicc}} + \frac{1}{\tau_{iph}} + \frac{1}{\tau_{iq}} \right) \quad (1)$$

для излучательных и безызлучательных переходов во все нижележащие уровни S_k с номерами k от 0 до $(i-1)$ и T_k с номерами k от 1 до $(i-1)$.

Для подавляющего большинства красителей спектр флуоресценции определяется переходами $S_0 \leftarrow S_1$ из долгоживущего первого возбужденного синглетного состояния S_1 . Выход флуоресценции многих красителей не зависит от конечного состояния перехода при поглощении квантов возбуждения с разными длинами волн. Это свидетельствует о быстрой безызлучательной внутренней конверсии энергии высоких возбужденных состояний во флуоресцирующее состояние S_1 . Квантовый выход флуоресценции (ϕ) в этом случае зависит от соотношений радиационного времени жизни S_1 (τ_{rad}), времени внутренней конверсии в S_0 (τ_{ic}) и интеркомбинационной конверсии в нижнее триплетное состояние T_1 (τ_{icc}), а также от времени фотохимической реакции (τ_{ph}), проходящей в состоянии S_1 , и от процесса тушения S_1 примесями. Величина ϕ определяется соотношением

$$\phi = \frac{\tau_1}{\tau_{rad}}; \quad \frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{ic}} + \frac{1}{\tau_{icc}} + \frac{1}{\tau_{ph}} + \frac{1}{\tau_q} \quad (2)$$

Величины τ_{rad} для перехода $S_0 \leftarrow S_1$ красителей лежат в диапазоне 1–10 нс. Соотношения τ_{rad} , τ_{ic} , τ_{icc} , τ_{ph} и τ_q зависят от строения молекулы, а также от влияния типа растворителя, температуры раствора и типа и количества примесей.

В процессе прямой внутренней конверсии $S_1 \rightsquigarrow S_0$ происходит передача избыточной энергии на колебания растворителя. Эксперименты показывают, что этот процесс идет эффективнее при уменьшении энергетического зазора между S_1 и S_0 состояниями красителя. Внутреннюю конверсию вызывают и колебания отдельных молекулярных групп красителя. На этот процесс оказывает влияние строение молекулы (жесткость скелета, объемные заместители) и вязкость растворителя.

Спиновый запрет на переходы $S_1 \rightsquigarrow T_1$ приводит к малым значениям вероятности интеркомбинационной конверсии. Скорость этого перехода увеличивается в результате спин-орбитального взаимодействия. Вероятность спин-орбитального взаимодействия зависит от строения

молекулы, в частности, от распределения электронной плотности в возбужденной молекуле. Спин-орбитальное взаимодействие растет под действием включенных в состав молекулы тяжелых атомов. Скорость интеркомбинационной конверсии увеличивается также в растворителях, молекулы которых содержат тяжелые атомы. Увеличение скорости релаксации T_1 наблюдается при увеличении концентрации кислорода в растворах. Населенности триплетов падают при введении в растворы красителей молекул циклогексадиена, циклооктатраена, дифенилбутадиена и дициклопентадиена. Предполагалось, что все эти примеси вызывают увеличение скорости распада триплетного состояния. В [259] показано, что кислород не только увеличивает скорость $T_1 \rightsquigarrow S_0$, но и приводит к росту скорости интеркомбинационной конверсии $S_1 \rightsquigarrow T_1$. Из результатов [51] следует, что уменьшение населенности T_1 родаминов и оксазинов при добавлении в раствор больших концентраций циклооктатраена и дифенилбутадиена ($C \approx 10^{-3}$ М/л) связано не с тушением триплета, а с падением скорости конверсии $S_1 \rightsquigarrow T_1$. Такое уменьшение скорости интерконверсии вызвано экранирующим действием мицелл, образованных из молекул этих добавок.

Скорость дезактивации возбуждения при фотохимических реакциях также зависит от строения молекулы. В качестве примера можно привести фотостереоизомеризацию (перестройку пространственной структуры красителей), а также образование агрегатов возбужденной молекулы с невозбужденными молекулами красителя (эксимеры) или с молекулами другого строения (эксиплексы). Существование в красителе объемных заместителей может препятствовать как агрегации его молекул, так и развороту частей молекулы при стереоизомеризации. На вероятность внутримолекулярных движений и агрегации существенно влияет растворитель, например, увеличение его вязкости приводит к росту τ_{ph} .

Для многих лазерных красителей величины времени жизни $S_1(\tau_1)$ близки к значению τ_{rad} и выходы флуоресценции близки к 100 %.

Поглощение и испускание излучения при переходах между основными и возбужденным состояниями

Генерация излучения в активной среде на красителях связана с наиболее длинноволновым синглет-синглетным переходом $S_0 \leftarrow S_1$. Длины волн максимумов полос поглощения (λ_{am}) и испускания (λ_{fm}) при переходах $S_0 \leftrightarrow S_1$ увеличиваются с ростом длины цепи сопряжения. Величины λ_{am} и λ_{fm} зависят также от строения других частей молекулы — концевых групп, присоединенных к цепи сопряжения (ауксохромов),

и заместителей в цепи, влияющих на внутримолекулярное распределение электронной плотности и на геометрическое строение молекулы. Исследования большого числа соединений выявили характер влияния строения красителей разных классов на их спектральные свойства, что позволяет проводить направленный синтез молекул.

На рис. 8 представлены типичные для красителей спектры длинноволновой полосы поглощения и флуоресценции раствора полиметинового красителя НТС1 в этиловом спирте. Большая ширина полос и присутствие нескольких неявно выраженных максимумов связаны с влиянием электронно-колебательного взаимодействия. В многоатомных молекулах число возможных колебаний атомов велико, и оптические переходы осуществляются между системами электронно-колебательных подуровней двух электронных состояний. Кроме того, спектры оптических переходов уширены из-за влияния вращательной подструктуры, а также вследствие взаимодействия с молекулами растворителя. При комнатной температуре ширины спектров красителей составляют сотни обратных сантиметров.

Для многих красителей формы полос $S_0 \leftrightarrow S_1$ поглощения и флуоресценции при комнатной температуре близки к зеркально-симметричным. Это объясняется установлением квазиравновесной населенности подуровней долгоживущего возбужденного состояния (термализация) за время, малое по сравнению со временем жизни S_1 . В этом случае, как поглощение, так и испускание осуществляются из наиболее заселенных колебательных подуровней, расположенных вблизи дна потенциальной поверхности исходного электронного состояния, на подуровни конечного для перехода электронного состояния.

Зеркально-симметричные спектры флуоресценции возникают в том случае, когда переход молекулы красителя в возбужденное состояние мало влияет на ее геометрическую структуру и внутримолекулярное распределение заряда и, как следствие, на переориентацию молекул растворителя, окружающих краситель (сольватное окружение). Такие изменения приводят к сравнительно малому длинноволновому сдвигу максимума спектра флуоресценции относительно λ_{am} и к заметному перекрыванию спектров поглощения и флуоресценции. Например, для пиронинов, родаминов и некоторых полиметинов величина $\Delta\lambda_{st} = \lambda_{fm} - \lambda_{am}$ (стоксов сдвиг) составляет 10+30 нм.

Сильное изменение внутримолекулярного распределения заряда при возбуждении вызывает последующую перестройку пространственного строения молекулы красителя и строения сольватного окружения. Если эти процессы проходят за время, существенно меньшее времени релаксации возбуждения, то строения стационарных поглощающих и нестационарных излучающих комплексов молекула-сольват сильно

отличаются. Это приводит к резкому увеличению стоковского сдвига и к уменьшению области перекрытия спектров поглощения и испускания. В качестве примера можно привести спектры раствора одного из пирилевых соединений (рис. 9) в полярном растворителе [259]. Как видно, стоковский сдвиг в этом случае велик ($\Delta\lambda_{st} \approx 120$ нм). Процесс образования возбужденного пространственно-перестроенного состояния с переносом заряда (так называемое ПИСТ-состояние) наблюдается и в лазерных средах на основе производных стильбена (stilbene) [244]. Увеличение $\Delta\lambda_{st}$ способствует уменьшению потерь излучения генерации и расширению области перестройки длины волны генерации в дисперсионных резонаторах.

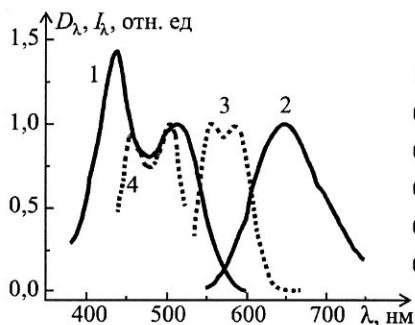


Рис. 9. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) раствора пирилевой соли в этилметилкетоне и спектры наведенного поглощения при переходах $S_0 \rightarrow S_1$ (3) и $S_1 \rightarrow S_n$ (4) нестационарной флуоресцирующей формы

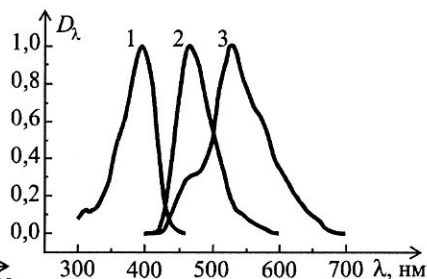


Рис. 10. Спектры поглощения (1) и флуоресценции раствора кумарина 102 в этиловом спирте (2) и в этиловом спирте с добавкой 1.5% $HClO_4$ (3)

Еще большее влияние на взаимное положение спектров поглощения и флуоресценции красителя оказывают процессы изменения кислотно-основного равновесия при возбуждении молекулы. Например, если краситель может существовать в протонированной и непротонированной формах, соотношение равновесных концентраций которых меняется при возбуждении, то спектры поглощения и испускания будут определяться молекулами с разным химическим и электронным строением, что приведет к сильному стоковому сдвигу. На величину этого сдвига и форму полосы флуоресценции влияет кислотность растворителя. На рис. 10 показано увеличение стоковского сдвига спектров кумаринового красителя при переходе от нейтрального ($\Delta\lambda_{st} \approx 80$ нм) к кислому раствору ($\Delta\lambda_{st} \approx 135$ нм) [153, стр. 172].

Помимо полосы перехода в S_1 , в спектре поглощения красителей в области прозрачности растворителя присутствуют несколько УФ полос поглощения, которые также могут быть использованы для накачки активной среды. Сдвиг и интенсивность этих полос относительно полосы перехода $S_0 \rightarrow S_1$ зависит от строения красителя.

Характеры влияния процессов внутренней конверсии и интеркомбинационной конверсии на процесс генерации отличаются. В первом случае безызлучательные переходы вызывают потери части энергии возбуждения и рост потерь генерации, связанных с нагревом активной среды, т.е. к росту пороговой энергии накачки. Однако внутренняя конверсия не приводит к выводу молекул из канала синглет-синглетных переходов $S_0 \leftarrow S_1$, т.е. не исключает их из процесса накачка-генерация.

В результате интеркомбинационной конверсии в течение накачки происходит накопление молекул в состоянии T_1 , тем большее, чем больше время жизни T_1 . Переход молекул в подсистему триплетных состояний выводит их из процесса накачка-генерация, что эквивалентно уменьшению концентрации молекул красителя в активной среде. Кроме того, заселение триплетного состояния вызывает появление добавочных полос триплет-триплетного поглощения, которое может привести к потерям накачки или излучения генерации. Вследствие спинового запрета радиационное время процесса $S_0 \leftarrow T_1$ очень велико ($\sim 1\text{с}$), поэтому время жизни T_1 определяется процессами интеркомбинационной конверсии $S_0 \leftarrow T_1$ и передачи энергии на примеси (тушение). Примером эффективного тушителя триплета является молекула кислорода. В аэрированных растворах красителей время жизни триплетного состояния сокращается до микросекунд. Кроме того, триплетное состояние может распадаться в результате эффективно происходящих в нем химических реакций.

Характер влияния фотохимических реакций на генерационные характеристики зависит от параметров образующихся фотопродуктов. В [259] отмечено, что обратимой продукт фотореакции родаминовых и оксазиновых красителей поглощает излучение в области спектра генерации. В ряде случаев фотохимические процессы приводят к образованию возбужденного фотопродукта, полностью определяющего флуоресцентные параметры среды.

Наведенное поглощение

Мощное оптическое возбуждение, приводящее к переходу большого числа молекул в возбужденное состояние, вызывает обратимое уменьшение оптической плотности поглощения из основного состо-

яния S_0 исходной молекулы (просветление) и появление дополнительных полос нестационарного поглощения. Такое наведенное поглощение имеет разную природу, определяемую типом начального состояния перехода. Измерение спектра и сечений нестационарного наведенного поглощения и идентификация отдельных полос представляет довольно сложную задачу. Исследования наведенного поглощения красителей проведены лишь для отдельных представителей различных классов органических соединений, причем триплет-триплетное поглощение изучено для существенно большего числа молекул, чем переходы из долгоживущего синглетного состояния.

Поглощение излучения при переходах между возбужденными состояниями

Для наведенного поглощения этого типа начальным состоянием перехода является возбужденное состояние (S_i или T_i). Вследствие спиновых запретов это поглощение эффективно проявляется только при переходах в каждой из энергетических подсистем (синглетной или триплетной). Силы осцилляторов таких переходов близки к единице, а максимальные величины сечений переходов $\sim 10^{-16}$ см². Величины коэффициентов поглощения зависят от населенности начальных состояний такого перехода. При накачках с длительностью, превышающей единицы наносекунд, наиболее интенсивны полосы переходов из долгоживущих состояний S_1 и T_1 . Относительное положение полос переходов из основного и возбужденных состояний зависит от строения молекул. На рис. 8 и 9 приведены наиболее длинноволновые полосы переходов с поглощением из состояний S_0 и S_1 для двух красителей а также полоса триплет-триплетного поглощения. Видно, что полосы поглощения для перехода из S_1 могут быть сдвинуты как в коротковолновую, так и в длинноволновую сторону относительно переходов $S_0 \rightarrow S_1$. Для большинства исследованных соединений полосы триплет-триплетного поглощения расположены в длинноволновой области относительно $S_0 \rightarrow S_1$.

Поглощение излучения при переходах из основного состояния нестационарных молекулярных форм

Если переход стабильной молекулы красителя в возбужденное состояние вызывает перестройку ее электронной и пространственной структуры, то образуется другая, нестабильная молекулярная структура и соответственно другой комплекс молекула-сольват, исходная

равновесная концентрация которого мала. Такая перестройка приводит либо к образованию возбужденной перестроенной молекулы, которая затем переходит в свое нижнее синглетное состояние, либо прямо к образованию невозбужденной нестабильной формы. При мощном возбуждении концентрация нестабильных молекул, находящихся в своем нижнем энергетическом состоянии, может быть заметно больше равновесной. Это приводит к появлению наведенного поглощения из основного состояния неравновесной нестабильной формы. Интенсивность такого поглощения зависит от соотношения времен жизни возбужденного и основного состояний неравновесной формы. На рис. 9 приведены спектры поглощения и флуоресценции нестабильной формы раствора пирилеевой соли. При наносекундном возбуждении населенность основного состояния нестабильной формы приблизительно в 3 раза меньше населенности ее возбужденного состояния.

1.4 ФОТОРАСПАД МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ И СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК

Деструкция молекул красителей и образование продукта деструкции происходит как в основном, так и в возбужденных состояниях. В ряде случаев нестабильный продукт деструкции релаксирует, регенерируя исходную молекулу. Такой тип распада называется обратимым. Тип продуктов деструкции определяется строением молекулы и ее окружения, а также энергетическим состоянием, в котором находилась молекула. Большинство лазерных красителей в основном состоянии достаточно стабильны. Исключением являются соединения, спектры поглощения которых расположены в ИК области (например, полиметиновые красители пентакарбоцианины с очень длинной цепью сопряжения).

Переход молекулы в одно из возбужденных состояний, увеличивает вероятность химических реакций. Реакции, протекающие после оптического перехода молекулы в возбужденное состояние, называются фотохимическими реакциями. К фотохимическим реакциям относят как изменения химической или электронной структуры молекулы (ее химического состава, заряда или межатомных связей), так и изменения ее геометрической структуры (изменения углов связей, развороты отдельных фрагментов и т. п.). Известно, что триплетные молекулы более реакционно-способны, чем молекулы, находящиеся в синглетном состоянии.

Примером фотореакции, приводящей к образованию обратимого фотопродукта, может служить фотостереоизомеризация. В результате этой реакции образуется нестабильная молекула с той же химической формулой и типом связей, но с другой пространственной структурой и, как правило, с несколько отличающимся внутримолекулярным распределением заряда. Вероятность такой перестройки в основном состоянии на несколько порядков меньше, чем в возбужденных состояниях. К обратимым реакциям, приводящим к изменению химического строения, относятся реакции присоединения протона, образования эксиплексов и эксимеров. Реакции такого типа могут влиять на эффективность генерации, но не приводят к уменьшению срока службы активной среды.

Необратимые фотохимические реакции, в значительной степени определяющие срок службы активной среды, зависят от строения возбужденной молекулы и ее взаимодействия с другими молекулами красителя, примесями и молекулами растворителя. Следует различать процессы распада, происходящие непосредственно в возбужденной молекуле, и процессы, вызванные передачей энергии от возбужденного красителя на активацию реагента, увеличивающую вероятность деструкции молекул красителя. Процессы первого типа (процессы в «одной клетке») не зависят от концентрации красителя, процессы второго типа могут зависеть от концентрации молекул и реагентов и от скорости диффузии в растворе. Выход фотораспада первого типа, как правило, растет по мере повышения энергии возбужденного состояния. При увеличении роли ступенчатых переходов с поглощением и заселения высоковозбужденных состояний происходит резкое увеличение выходов фотораспада такого типа. Для процессов второго типа, связанных с передачей энергии возбуждения и диффузией, большую роль играет время жизни возбужденного состояния, поэтому такие фотореакции происходят преимущественно после перехода молекул в долгоживущие возбужденные состояния.

Одним из важнейших процессов фотодеструкции красителей является процесс самосенсибилизированного фотоокисления, приводящий к образованию необратимого продукта [244]. Этот процесс проходит в два этапа. На первом этапе возбужденная молекула красителя передает энергию молекуле кислорода, переводя кислород из химически малоактивного основного триплетного состояния в возбужденное синглетное состояние. Синглетный кислород очень сильный окислитель с большим временем жизни. При встрече его с невозбужденной молекулой красителя вероятность образования фотопродукта (второй этап) близка к единице. Выход фотохимической реакции определяется концентрациями кислорода и красителя

и временем жизни синглетного кислорода в растворителе. В качестве примера можно привести результаты исследования фотораспада одного из трикарбоцианинов в этаноле (концентрация красителя 10^{-5} М/л, время жизни синглетного кислорода ~ 10 мкс) [198]. При понижении концентрации кислорода в растворе выход фотораспада постепенно уменьшался от начальной величины $2,3 \cdot 10^{-4}$ мол/квант (концентрация кислорода $2,5 \cdot 10^{-2}$ М/л) до предельной величины $< 10^{-7}$ мол/квант (при концентрации $O_2 \ll 10^{-5}$ М/л).

Исследования показали, что введение в растворы диазабициклооктана [260], 1,3 дифенилобензофурана, β -каротина, некоторых пиролоцианинов [269] и нафтацена [145] уменьшает выход фотораспада и сокращает время жизни синглетного кислорода.

К фотодеструкции красителя может приводить и фотолиз молекул растворителя, если продукт фотолиза вступает в химическую реакцию с невозбужденной молекулой красителя. В [307] показано, что выход обратимого фотопродукта такого типа в этанольных растворах оксазиновых и ксантеновых красителей падает при добавках циклооктатетраена и дифенилбутадиена, что объяснено экранирующим действием мицелл, образующихся из молекул добавок.