

УДК 541.14 : 539.1

Г. В. МАЙЕР, В. Я. АРТЮХОВ, Т. Н. КОПЫЛОВА, И. В. СОКОЛОВА

ФОТОПРОЦЕССЫ В СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Представлены результаты исследований фотопроцессов в органических соединениях. Проведено теоретическое и экспериментальное изучение закономерностей связи фотофизических и фотохимических процессов в органических молекулах с особенностями внутри- и межмолекулярных взаимодействий и возбуждающего электромагнитного поля. Разработаны квантово-химические методики теоретического прогнозирования структуры органических соединений с заданными физико-химическими и оптическими свойствами. Созданы новые активные среды лазеров с повышенной фотостабильностью и ресурсом работы.

Введение

"Свет есть энергия, а, следовательно, красители представляют собой мощные приемники радиации, превращающие ее в иные формы... Несмотря на разнообразие отраслей знаний и техники, занимающихся красителями и использующих их на практике, мы не имеем до настоящего времени достаточно глубокой теоретической трактовки физических и химических процессов, идущих в них под действием света. Причинами такого состояния этой важной области являются: сложность молекулярного строения красителя, разнообразие его физико-химических состояний, участие среды в фотореакциях и, наконец, многообразие путей превращения красителя, создающее запутанное протекание фотореакции в реальных условиях" [1].

Эти высказывания А.Н. Теренина относятся к 1967 г., но актуальны и в настоящее время. Термин *краситель* подразумевает молекулы органических соединений, поглощающих свет в видимом и ближних инфракрасном и ультрафиолетовом диапазонах спектра. Актуальность исследования фотоники многоатомных органических молекул резко возросла за последние тридцать лет в связи с использованием таких молекул для создания лазерных сред, развитием селективной фотохимии и молекулярной электроники. Знание закономерностей связи спектрально-люминесцентных, фотохимических и генерационных свойств органических молекул с особенностями их электронного строения позволяет целенаправленно создавать эффективные и фотостойкие активные лазерные среды [2–4]. При решении проблем фотоники органических соединений (в том числе поиска новых лазерных сред) нами используется комплексный подход. Его основой является совмещение теоретических и экспериментальных исследований для изучения спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств ароматических и гетероциклических молекул. В последние годы основными направлениями наших научных исследований являются:

1. Исследование механизмов фотофизических и фотохимических процессов в сложных молекулах органических соединений (внутренняя и интеркомбинационная конверсия, фотолиз молекул, внутри- и межмолекулярный перенос заряда и энергии) и связи их с особенностями внутри- и межмолекулярных взаимодействий и параметрами возбуждающего электромагнитного поля.

2. Создание метода теоретического прогнозирования структуры органических соединений с заданными физико-химическими и оптическими свойствами. Прогноз и создание новых активных сред лазеров на красителях с повышенной фотостабильностью и ресурсом работы.

3. Разработка методик и лазерных систем применительно к проблемам охраны окружающей среды и экологии.

1. Квантово-химические подходы к изучению фотоники сложных молекул

В 80-е гг. нами была развита полуэмпирическая теория внутримолекулярных процессов и создан комплекс квантово-химических программ расчета спектральных и физико-химических характеристик молекул сложных органических соединений [2–4].

1.1. Квантово-химические методики оценки констант скоростей фотофизических процессов

Основы теории безызлучательных электронных переходов в многоатомных соединениях были разработаны в 60–70-е гг. Следующий принципиальный шаг в оценке констант скоростей безызлучательных переходов в органических молекулах был сделан В.Г. Плотниковым с соавторами в 80-е гг. [5]. Однако в полученных в [5] выражениях для оценки констант скоростей внутренней k_{ic} и интеркомбинационной k_{ST} конверсий были использованы общие представления о частных типах электронных волновых функций начального и конечного состояний. Это обстоятельство не позволяло явно учесть

многообразие молекулярно-орбитальной природы взаимодействующих электронных состояний и затрудняло детальный анализ особенностей протекания фотофизических процессов в зависимости от строения молекул. В то же время наши исследования свидетельствовали о существенном влиянии молекулярно-орбитальной природы электронно-возбужденных состояний на эффективность фотопроцессов в возбужденных молекулах.

Наша модификация выражения для оценки констант скоростей интеркомбинационной и внутренней конверсий связана с вычислением электронных матричных элементов и сохраняет оценку колебательных факторов (интегралов Франка–Кондона).

Для оценки константы скорости интеркомбинационной конверсии в [5] было получено выражение

$$k_{ST} = 10^{10} |\langle i | H_{so} | f \rangle|^2 F_{0n}, \quad (1)$$

где i и f – электронные волновые функции начального и конечного состояний; H_{so} – оператор спин-орбитального взаимодействия; F – фактор Франка–Кондона. К началу 80-х гг. отсутствовала методика расчета матричного элемента $\langle i | H_{so} | f \rangle$ для спин-орбитального взаимодействия состояний $\pi\pi^*$ -типа. Поэтому был разработан алгоритм расчета матричных элементов $\langle S(\pi\pi^*) | H_{so} | T(\pi\pi^*) \rangle$ с учетом многоцентровых интегралов, вычисляемых в базе атомных гауссовых функций, и созданы программы, реализующие вычисление соответствующих матричных элементов [3, 4]. Важный результат многочисленных расчетов интеркомбинационной конверсии в молекулах органических соединений заключается в том, что значение $\langle S(\pi\pi^*) | H_{so} | T(\pi\pi^*) \rangle$ для разрешенного по симметрии спин-орбитального взаимодействия $\pi\pi^*$ -состояний составляет $\sim 0,2 \div 0,4 \text{ см}^{-1}$, т.е. соответствует величине, принятой в современной теории процессов интеркомбинационной конверсии, и позволяет пользоваться выводами и формулами этой теории в конкретных ситуациях. В то же время во многих случаях величина матричных элементов может превышать это значение в несколько раз.

Для количественной оценки значений констант скоростей процессов внутренней конверсии в многоатомных молекулах в [5] на основе общей теории безызлучательных переходов с привлечением экспериментальных данных и результатов квантово-химических расчетов было получено выражение

$$k_{ic}(\Psi_p \rightarrow \Psi_q) = Q_{pq} W_{pq} E_{pq}^{-2}, \quad (2)$$

где Q_{pq} – колебательный фактор; E_{pq} – энергия электронного перехода; W_{pq} – фактор, описывающий наложение (перекрывание) волновых функций электронных состояний Ψ_p и Ψ_q . Для получения зависимости k_{pq} от E_{pq} использовались примерно выполняющиеся в π -электронных молекулах приближения, при которых $W_{pq} \cong 1/N_{CH}$ (N_{CH} – число C–H-связей) и формула (2) может быть записана в виде

$$k_{pq} = Q_{pq} E_{pq}^{-2} / N_{CH}. \quad (3)$$

Таким образом, была установлена зависимость эффективности процесса внутренней конверсии от строения π -электронных молекул. Нами была проведена модификация выражения (3) к виду [6]

$$k_{pq}(\Psi_p \rightarrow \Psi_q) = k_{pq}^{(1)} \Omega_{pq}, \quad (4a)$$

где

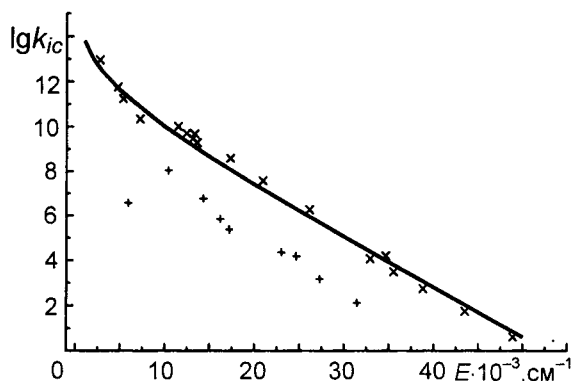
$$\Omega_{pq} = N_{CH} \sum_{\alpha}^{N_{CH}} |\omega_{pq}^{\alpha}|^2, \quad (4b)$$

$$\begin{aligned} \omega_{pq}^{\alpha} = & \sum_{ik,il} A_{ik}^p A_{il}^q (c_{ks}c_{ls} + c_{kx}c_{lx} + c_{ky}c_{ly} + c_{kz}c_{lz} + c_{kH}c_{lH})_{\alpha} - \\ & - \sum_{ik,jk} A_{ik}^p A_{jk}^q (c_{is}c_{js} + c_{ix}c_{jx} + c_{iy}c_{jy} + c_{iz}c_{jz} + c_{iH}c_{jH})_{\alpha} + \\ & + \sum_{ik} A_{ik}^p A_{ik}^q (c_{ks}^2 + c_{kx}^2 + c_{ky}^2 + c_{kz}^2 + c_{kH}^2 - c_{is}^2 - c_{ix}^2 - c_{iy}^2 - c_{iz}^2 - c_{iH}^2)_{\alpha}. \end{aligned} \quad (4b)$$

Здесь c_{is} , c_{ix} , c_{iy} , c_{iz} , c_{iH} – коэффициенты разложения i -й молекулярной орбитали (МО) по атомным орбиталям (АО) $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ и $1s$ атомов углерода и водорода, образующих C–H-связь, а $k_{pq}^{(1)}$ определяется выражением (3). Чтобы вычислять значения $k_{pq}^{(1)}$ по компьютерной программе, была построена аппроксимация

$$k_{pq}^{(1)} = E_{pq}^{-2} \cdot 10^{(14-E_{pq}/5)}, \quad (5)$$

где E_{pq} берется в 10^3 см^{-1} (если $E_{pq} < 10^3 \text{ см}^{-1}$, полагается $E_{pq} = 10^3 \text{ см}^{-1}$). Аппроксимация (5) позволяет воспроизвести известную зависимость $k_{pq}(E_{pq})$ в интервале $5 \cdot 10^3 < E_{pq} < 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ с точностью до 5%. Изложенный подход к вычислению константы скорости внутренней конверсии (формулы (4)) позволяет в явном виде учитывать молекулярно-орбитальную природу и симметрию волновых функций взаимодействующих электронных состояний.



На рис.1 результаты расчетов констант скоростей процессов внутренней конверсии в молекулах полиаценов представлены в сопоставлении

Рис.1. Рассчитанные по формуле (4) константы скорости внутренней конверсии для синглетных $\pi\pi^*$ -состояний полиаценов: x соответствует "разрешенному", + — "запрещенному" по симметрии переходу. Кривая, рассчитана по формуле (5)

с кривой, рассчитанной по формуле (5). Видно, что значения констант скорости внутренней конверсии для "разрешенных" переходов хорошо ложатся на эту кривую. В то же время для "запрещенных" переходов значения констант на 2-3 порядка меньше.

Таким образом, результаты квантово-химических исследований фотофизических процессов в многоатомных органических молекулах позволяют сделать вывод, что эффективность их определяется не только энергетическим интервалом, но и молекулярно-орбитальной природой и симметрией взаимодействующих электронных состояний.

1.2. Квантово-химическое исследование переноса энергии электронного возбуждения в бихромофорных молекулярных системах

Разработка описанных выше подходов к оценке констант скоростей фотофизических процессов послужила теоретической основой для исследований особенностей этих фотопроцессов в сложных молекулярных системах и, в частности, переноса энергии электронного возбуждения в бихромофорных системах.

Традиционно перенос энергии трактуют как особый вид электронного безызлучательного перехода [7]. Нами предложен и обоснован квантово-химический подход к теоретическому изучению переноса энергии в сложных молекулярных системах [8-12]. Анализ констант скоростей фотофизических процессов, происходящих в бихромофорной молекулярной системе после возбуждения донора, позволил установить механизмы внутримолекулярного синглет-синглетного и триплет-триплетного переноса энергии в бихромофорных системах, отличные от классического механизма Ферстера-Декстера [7]. Показано, что перенос энергии электронного возбуждения в бихромофорных системах осуществляется по механизму внутренней конверсии, т.е. является типичным фотофизическим процессом. При этом константа скорости переноса энергии может быть рассчитана как константа скорости процесса внутренней конверсии между соответствующими электронными состояниями молекулярной системы. На рис.2 и 3 приведены рассчитанные зависимости константы скорости переноса энергии k_i от расстояния между донором и акцептором энергии для некоторых бимолекулярных систем. Качественно эти зависимости совпадают с аналогичными зависимостями в классической теории Ферстера-Декстера [7]. Предложенная модель согласуется с экспериментальными данными и позволяет более детально исследовать влияние ориентационного фактора и связывающего мостика на эффективность переноса энергии в бихромофорных молекулах.

В волновых функциях состояний бихромофорных систем выделяется два типа смешивания: делокализация МО и конфигурационное смешивание. Константа скорости переноса энергии зависит от величины конфигурационного смешивания. Волновые функции триплетных состояний донора (Д) и акцептора (А) смешиваются (перекрываются) только при наличии делокализованных МО. Смешивание волновых функций синглетных состояний осуществляется и без делокализации МО и возможно на больших расстояниях. Поэтому перенос энергии синглетного возбуждения может эффективно осуществляться на достаточно больших расстояниях (при прочих благоприятных условиях), в чем его существенное отличие от переноса энергии триплетного электронного возбуждения.

В [13, 14] приведены результаты экспериментальных исследований зависимости эффективности межмолекулярного переноса энергии триплетного возбуждения в системах бензофенон...нафталин и бензофенон...фенантрен. Измерения проводились в твердых растворах (стеклах) при 77 К, использова-

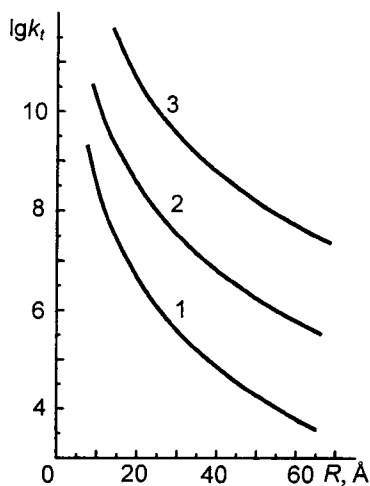


Рис.2

Рис.2. Зависимости константы скорости синглет-синглетного переноса энергии k_t от расстояния между донором и акцептором энергии: 1 – нафталин...антрацен; 2 – нафталин...кумарин 120; 3 – п-терфенил...антрацен

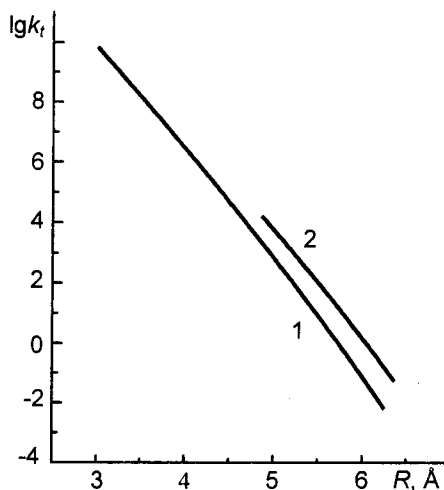


Рис.3

Рис.3. Зависимости константы скорости триплет-триплетного переноса энергии k_t от расстояния между донором и акцептором энергии: 1 – карбазол...нафталин; 2 – бензофенон...нафталин

лись методы фотоселективной и магнитофотоселективной спектроскопии. Донор возбуждался поляризованным светом, и регистрировалась поляризация фосфоресценции акцептора. В экспериментах не удалось установить какой-либо зависимости k_t^{T-T} от взаимной ориентации Д и А. В этих работах отмечается, что для таких молекулярных комплексов наиболее предпочтительна конформация типа “сэндвич”, которая и была использована в расчетах этих систем. В табл.1 приведены результаты расчета системы карбазол...нафталин с перпендикулярным и параллельным направлением длинных осей молекул Д и А. Эти результаты полностью согласуются с экспериментальными данными и свидетельствуют о сильном влиянии специфики электронной структуры молекул на фотопроцессы в таких комплексах.

Укажем еще одну причину нарушения однозначной зависимости k_t от взаимной ориентации молекул Д и А. Это нарушение может возникать при наличии нескольких каналов переноса энергии возбуждения, как, например, в системе паратерфенил...антрацен (ПТФ...Ан (рис.4)). В этих молекулах возбужденные состояния относятся к следующим типам симметрии: антрацен – $\Psi^+(S_1)$, $\Psi^-(S_2)$; паратерфенил – $\Psi^+(S_1)$. В молекуле антрацена разрешенный радиационный электронный переход поляризован по короткой оси, а в паратерфениле – по длинной оси молекулы. Слабо разрешенный переход в антраcene поляризован по длинной оси молекулы.

На рис.4 приведены кривые $k_t(R)$ для системы ПТФ...Ан при различной ориентации молекул донора и акцептора энергии. В бихромофорах ПТФ-(CH₂)_n-Ан основным каналом переноса энергии является $S_3(\text{ПТФ}) \rightarrow S_2(\text{Ан})$, то есть перенос происходит между состояниями разных типов симметрии.

Таблица 1

Рассчитанные константы скорости переноса энергии (с⁻¹) в системе карбазол...нафталин

R, Å	↑		→	
	k_t^{S-S}	k_t^{T-T}	k_t^{S-S}	k_t^{T-T}
3,5	$1,02 \cdot 10^{10}$	$2,18 \cdot 10^8$	$3,01 \cdot 10^{10}$	$2,07 \cdot 10^8$
3,75	$5,80 \cdot 10^9$	$2,42 \cdot 10^7$	$2,34 \cdot 10^{10}$	$2,35 \cdot 10^7$
4,0	$4,05 \cdot 10^9$	$2,50 \cdot 10^6$	$1,89 \cdot 10^{10}$	$2,45 \cdot 10^6$
4,25	$3,04 \cdot 10^9$	$2,43 \cdot 10^5$	$1,45 \cdot 10^{10}$	$2,43 \cdot 10^5$
4,5	$2,35 \cdot 10^9$	$2,25 \cdot 10^4$	$1,10 \cdot 10^{10}$	$2,30 \cdot 10^4$
4,75	$1,85 \cdot 10^9$	$1,99 \cdot 10^3$	$8,46 \cdot 10^9$	$2,09 \cdot 10^3$
5,0	$1,47 \cdot 10^9$	$1,72 \cdot 10^2$	$6,56 \cdot 10^9$	$1,83 \cdot 10^2$
5,25	$1,17 \cdot 10^9$	$1,40 \cdot 10^1$	$5,16 \cdot 10^9$	$1,55 \cdot 10^1$
5,5	$9,44 \cdot 10^8$	$1,12 \cdot 10^0$	$4,10 \cdot 10^9$	$1,27 \cdot 10^0$

Кривые 1 и 1' соответствуют примерно такой же ориентации молекул донора и акцептора, как и в бихромофорах. Видно, что при такой ориентации компонентов системы ПТФ...Ан основной перенос энергии происходит по каналу $S_1(\text{ПТФ}) \rightarrow S_2(\text{Ан})$, а не по $S_1(\text{ПТФ}) \rightarrow S_1(\text{Ан})$, что согласуется с правилами отбора по симметрии волновых функций этих состояний.

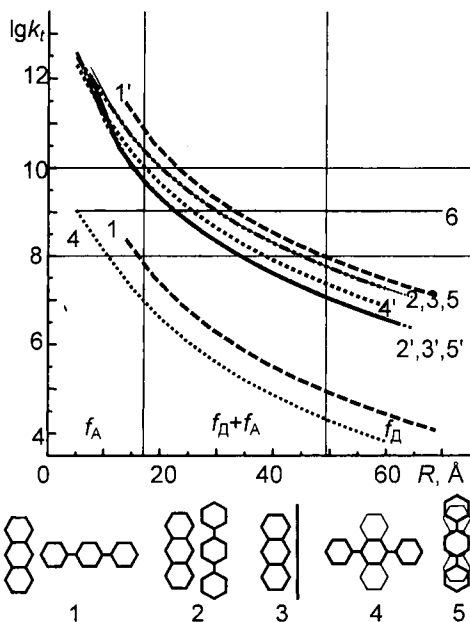


Рис. 4. Зависимость константы переноса энергии синглетного возбуждения k_i от расстояния между молекулами паратерфенила и антрацена при различной взаимной ориентации. Кривые 1-5 соответствуют переходу $S_1(\text{ПТФ}) \rightarrow S_1(\text{Ан})$; 1'-5' - $S_1(\text{ПТФ}) \rightarrow S_2(\text{Ан})$; 6 - константа распада состояния $S_1(\text{ПТФ})$

Это выполняется даже тогда, когда векторы моментов электронных переходов взаимно перпендикулярны, то есть ориентационный фактор в теории Ферстера-Декстера равен нулю.

Таким образом, результаты квантово-химического подхода к исследованию процесса переноса энергии продуктивны и позволяют объяснить особенности этого процесса более обстоятельно. Только на основе этого подхода возможно исследование, интерпретация и прогнозирование процесса переноса энергии в бихромофорных молекулах, так как он позволяет корректно учесть структуру, реальные размеры молекул и природу электронно-возбужденных состояний [19].

1.3. Квантово-химическая модель фотолиза химических связей в органических соединениях

Изучение спектрально-люминесцентных свойств органических соединений показало, что методы квантовой химии позволяют во многих случаях дать теоретическую интерпретацию механизмов первичных фотофизических процессов. Применение этих методов к исследованию первичных фотохимических реакций находится на более низком уровне и тормозится двумя факторами: во-первых, недостаточно развиты общие представления о применении квантовой химии при исследовании фотохимических процессов и, во-вторых, мало экспериментальных данных, в которых был бы однозначно установлен механизм первичных фотореакций. Применение методов квантовой химии для исследования фотореакций чаще всего ограничивалось чисто химическими превращениями и не рассматривалась взаимная конкуренция фото процессов. С точки зрения теоретической химии реакционная способность химических соединений анализируется в двух аспектах: термодинамической (химическое равновесие, состав продуктов реакции) и кинетической (вероятность, скорость превращения реагентов). Из такого разделения ясно, что термодинамическое рассмотрение имеет дело со стационарными состояниями, кинетическое - с явлениями, зависящими от времени. При протекании фотохимической реакции до-

В то же время, векторы моментов электронных переходов $S_1 \rightarrow S_0$ в ПТФ и $S_2 \rightarrow S_0$ в Ан при такой ориентации взаимно перпендикулярны, то есть ориентационный фактор Φ в теории Ферстера-Декстера равен нулю. Векторы моментов переходов $S_1 \rightarrow S_0$ в ПТФ и $S_1 \rightarrow S_0$ в Ан параллельны ($\Phi=1$), но взаимодействие этих состояний по механизму внутренней конверсии запрещено правилами отбора по симметрии (кривая 1 на рис.4). Результаты расчетов, приведенные на рис.4, на наш взгляд, убедительно показывают, что в случае синглет-синглетного переноса энергии на больших расстояниях зависимость эффективности переноса энергии от взаимной ориентации компонентов системы не является существенной. Одной из причин этого может являться наличие нескольких каналов переноса энергии возбуждения между компонентами системы.

Если на рис.4 провести горизонтальные линии $k_i(R)$, отличающиеся от значения константы распада состояния S_1 $k_i(S_1)$ для молекулы ПТФ на порядок, то можно выделить три области по оси межмолекулярного расстояния. При $R < 17 \text{ \AA}$, согласно расчетам, будет преобладать процесс безызлучательного переноса энергии ПТФ \rightarrow Ан, и флуоресцировать будет в основном молекула Ан (f_A), а при $R > 50 \text{ \AA}$ - процесс внутримолекулярной деградации энергии электронного возбуждения в молекуле ПТФ (f_D). При промежуточных расстояниях процессы будут конкурировать, и обе молекулы будут излучать флуоресценцию ($f_A + f_D$). Отметим, что основным каналом переноса энергии практически всегда является перенос между состояниями разных типов симметрии, что согласуется с правилами отбора по симметрии волновых функций этих состояний.

бавляется еще одна нестационарность, связанная с тем, что фотохимическая реакция происходит в возбужденной молекуле, т.е. эффективность ее часто очень сложным образом зависит от соотношений между константами скорости этой реакции и константами конкурирующих процессов диссипации энергии возбужденных состояний. Второй фактор в разрешении сформулированной выше проблемы преодолевается благодаря развитию техники высокого временного разрешения, позволившей проводить экспериментальные исследования кинетики различных фотореакций и спектрально-люминесцентных характеристик образующихся при этом короткоживущих продуктов реакции. Нами была поставлена задача разработки квантово-химической модели изучения конкуренции фотофизических и фотохимических процессов при диссоциации одиночных химических связей в возбужденной молекуле. Для отработки модели использованы результаты экспериментальных исследований мономолекулярных фотореакций, в которых наиболее детально изучены спектрально-люминесцентные свойства молекул и предположены первичные стадии собственно химической реакции.

При разработке квантово-химической методики учитывали тот факт, что фотохимические и фотофизические процессы в возбужденной молекуле конкурируют, а вероятность попадания молекулы в фотохимически активное электронное состояние определяется фотофизическими процессами, происходящими после возбуждения.

Рассмотрим квантово-химический подход к исследованию фотолитиза органических соединений, предложенный в [15, 16] и апробированный на ряде органических молекул различного строения [15–20]. С самых общих позиций очевидно, что процесс разрыва химической связи должен затрагивать σ -электроны, образующие остов молекулы, то есть фотодиссоциация преимущественно будет происходить в состояниях $\pi\sigma^*$, $\sigma\pi^*$, $\sigma\sigma^*$ и т.д. Это соображение не всегда учитывают при анализе механизма фотореакции.

Вероятность разрыва химической связи определяется, во-первых, степенью локализации энергии возбуждения, поглощенной молекулой, на разрываемой связи, во-вторых, снижением прочности связи при возбуждении в данное электронное состояние по сравнению с основным состоянием молекулы. При этом энергия этого возбужденного состояния должна быть выше энергии диссоциации связи. Последнее обстоятельство важно с точки зрения термодинамики реакции. Не менее важным фактором является возможность эффективного заселения фотодиссоциативного состояния либо непосредственным возбуждением данного состояния, либо путем внутримолекулярных процессов релаксации энергии электронного возбуждения. Этот фактор может быть проанализирован на основе квантово-химического подхода к оценке констант скоростей фотофизических процессов.

На первом этапе проводится анализ природы электронно-возбужденных состояний и степени локализации энергии возбуждения на отдельных связях молекулы. В сочетании с расчетом заселенности отдельных связей в основном и электронно-возбужденных состояниях этот анализ позволяет выявить те связи, которые ослабляются при возбуждении. В качестве характеристики, отвечающей за прочность связи, нами использовались заселенности связи между атомами A и B :

$$P_{AB} = 2 \sum_{i=1}^{\text{зап}} \sum_{\mu\nu} c_{i\mu}^A c_{i\nu}^B S_{\mu\nu},$$

где $c_{i\mu}^A$, $c_{i\nu}^B$ – коэффициенты разложения молекулярной орбитали по атомным орбиталям; $S_{\mu\nu}$ – интеграл перекрывания атомных орбиталей.

Природа электронно-возбужденного состояния, степень локализации энергии электронного возбуждения на связи, заселенности связей и изменения их при возбуждении определяются в рамках квантово-химического расчета. На основе волновых функций электронно-возбужденных состояний молекулы вычисляют константы скорости синглет-триплетной конверсии и внутренней конверсии. На основании этих расчетов делают выводы о протекании фотофизических процессов в молекуле, формировании ее спектрально-люминесцентных свойств, возможности заселения фотодиссоциативных синглетных и триплетных состояний.

Анализ вероятностей фотофизических процессов при различных энергиях возбуждения позволяет определить мультиплетность фотодиссоциативного состояния, сопоставить эффективности фотопрепревращений при различных энергиях возбуждения и зависимость их от строения молекул. Последнее обстоятельство является важным для практики, поскольку позволяет предсказывать направление и эффективность фотореакций и регулировать ее путем введения заместителей различного действия или заменой растворителя.

На следующем этапе на основе квантово-химических расчетов с варьированием длины разрываемой связи строят потенциальные кривые электронно-возбужденных состояний с использованием для основного состояния потенциала Морзе:

$$E(R) = D(\exp(-2\alpha x) - 2\exp(\alpha x)),$$

где D – энергия диссоциации разрываемой связи; $x = (R - R_0)/R_0$ (R_0 – равновесная длина связи); $\alpha = 2\pi c \omega R_0 \sqrt{M/2D}$; c – скорость света; ω и M – частота колебаний и приведенная масса осциллятора, соответствующего разрываемой связи. Значения величин D , R_0 , ω , M берутся из экспериментальных данных. По форме потенциальной кривой можно судить о возможности разрыва исследуемой связи в конкретном электронно-возбужденном состоянии.

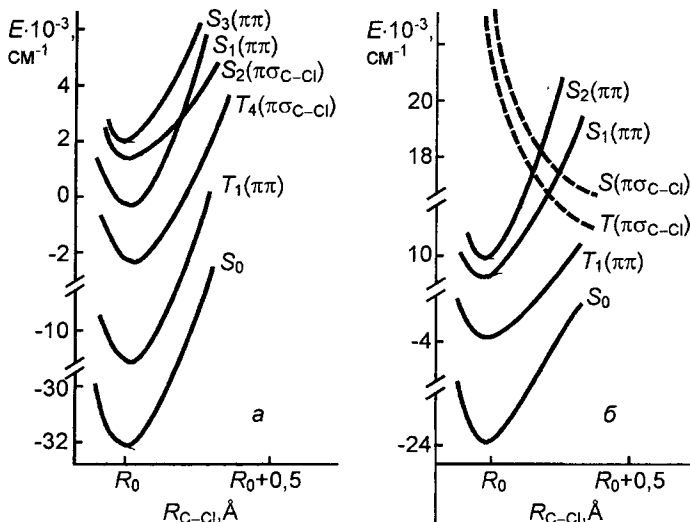


Рис. 5. Кривые потенциальной энергии молекул 1-хлорметилнафталина (а) и 1-хлорнафталина (б) в различных электронно-возбужденных состояниях

конкретном электронно-возбужденном состоянии.

Рис. 5 иллюстрирует ход потенциальных кривых основного и электронно-возбужденных состояний различной орбитальной природы для хлорзамещенных нафталина. В качестве координат реакции взяты изменения длин наименее прочных в молекулах и ослабляемых при оптическом возбуждении C–Cl-связей. Из рис. 5 следует, что в случае обеих молекул для возбужденных состояний $\pi\pi^*$ -типа характерны потенциальные кривые с минимумом, соответствующие устойчивому состоянию молекул. Вид потенциальных кривых возбужденных состояний 1-хлорнафталина свидетельствует об устойчивости молекулы к отрыву хлора не только в состояниях $\pi\pi^*$ -типа, но и в состояниях $S_2(\pi\sigma^*C-Cl)$ и $T_4(\pi\sigma^*C-Cl)$. В молекуле 1-хлорметилнафталина потенциальные кривые состояний $\pi\sigma^*C-Cl$ имеют вид кривых отталкивания,

что соответствует разрыву C–Cl-связи.

Развитый квантово-химический подход использован для исследования реакции фотодиссоциации дисульфидов, *p*-аминофенилтиола [15], фенола, 1-хлор- и 1-хлорметилнафталинов [18], тринитротолуола. Исследована фотореакция раскрытия оксазольного цикла в молекуле 2,5-дифенилоксазола и его замещенных [19, 20], гетероциклов в молекулах кумарина и карбостирала [4].

Так, например, исследование фотодиссоциации молекулы бис(*p*-аминофенил)дисульфида позволило определить природу фотодиссоциативного состояния и объяснить зависимость квантового выхода фотореакции от энергии возбуждающего кванта. Изучение фотолиза молекулы 2,5-дифенилоксазола позволило установить, что фотораскрытие оксазольного цикла происходит при участии протондонорного растворителя в триплетном состоянии, локализованном на разрываемой связи. Введение заместителей в 5-фенильный радикал меняет взаимодействие молекулы с растворителем (донорная группа усиливает взаимодействие, акцепторная – уменьшает) и, следовательно, изменяет эффективность фотолиза [20].

Применение предложенного подхода к конкретным фотореакциям, сопровождающимся разрывом химической связи, показало [4]:

а) анализ констант скоростей фотофизических процессов позволяет выявить электронно-возбужденные состояния, в которых происходит разрыв связи, и влияние энергии возбуждения на эффективность заселения фотоактивных состояний (а значит, и фотореакции);

б) в электронно-возбужденных состояниях, локализованных на разрываемой связи, заметно снижена заселенность (прочность) связи по сравнению с основным состоянием;

в) синглетным и триплетным состояниям $\pi\pi^*$ -типа соответствуют потенциальные кривые с минимумом, что свидетельствует об устойчивости молекулы в этих состояниях, тогда как для состояний $\pi\sigma^*$ -типа часто характерны кривые отталкивания.

2. Разработка активных сред лазеров сине-зеленого диапазона спектра

Появление мощных эксимерных лазеров в значительной мере стимулировало направление, связанное с созданием перестраиваемых лазеров на красителях. Эксимерные лазеры обладают уникаль-

ными параметрами излучения: высокой мощностью излучения в широком диапазоне спектра, импульс излучения имеет крутой передний фронт и достаточную длительность. Высокие скорости повторения импульсов, которые могут быть достигнуты в эксимерных лазерах, делают их чрезвычайно перспективными в плане информированности при проведении ряда экспериментов по исследованию атмосферы, моря и пр.

Проблема преобразования мощного излучения эксимерных лазеров имеет 2 аспекта:

- создание высокоэффективных и фотостабильных лазерно-активных сред;
- разработка оптических элементов и оптических схем лазеров на красителях.

2.1. Спектрально-люминесцентные свойства органических люминофоров сине-зеленого диапазона спектра

Для разных практических или научных применений на первый план выдвигаются различные свойства люминофоров: если для квантовой электроники важны плавная перестройка длины волны генерации, высокая эффективность излучения и фотостабильность активных сред лазеров, то в случае флуоресцентных зондов или биологических меток определяющим является чуткий отклик спектральных свойств флуорофора на малейшее изменение свойств окружения. Совокупности таких требований удовлетворяют производные кумарина. Представители этого класса занимают одно из первых мест среди наиболее эффективных лазерных красителей для сине-зеленой области спектра, известных в настоящее время. Особенностью строения молекул кумаринового ряда является то, что это сильно полярные молекулы со значительным переносом заряда, высокими значениями дипольных моментов. Из этой особенности следует важная роль межмолекулярных взаимодействий, как универсальных, так и специфических в спектроскопии, фотофизике и фотохимии молекул кумаринов. Выполнен большой цикл работ, посвященных исследованию влияния фотопереноса протона и замещения в кумаринах различного строения на спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства [21–23]. Процессы переноса протона важны и в квантовой электронике, причем могут быть как полезными, так и вредными. Так, для ряда лазерных красителей (например, оксикумарины) эти процессы в основном и возбужденном состоянии позволяют существенно расширить область генерации [22]. Другие системы проявляют генерационные свойства только в кислых средах, то есть после присоединения к ним протона. В то же время процессы переноса протона могут играть и вредную роль. Так, например, было показано усиление фотодеградации аминокумаринов при образовании катиона по карбонильной группе. Поэтому в ряде случаев закисление среды уменьшает ресурс работы лазерно-активных сред.

Электронное строение молекул кумаринов и межмолекулярные взаимодействия приводят к большой вероятности излучения сольватированных молекул и их различных форм (ионные, таутомерные), получающихся в результате процессов переноса протона, особенно в возбужденных состояниях (рис.6). Целенаправленно изменяя вероятность процессов переноса протона (как замещением, так и средой), можно повысить эффективность флуоресценции, снизить пороги генерации, расширить спектральный диапазон излучения данной активной среды, увеличить генерационную стабильность активных сред.

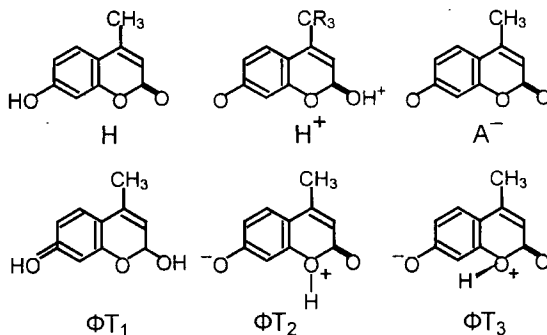


Рис.6. Протолитические формы 4-метилумбеллиферона: Н – нейтральная форма; К⁺ – катион; А⁻ – анион; ФТ_{1,2,3} – фототаутомеры

Исследование спектральных и физико-химических свойств 7-ОН-4CF₃-кумарина позволило сделать вывод, что фторирование метильной группы в оксикумаринах не только повышает их фотостойчивость, но и существенно изменяет их кислотно-основные свойства в флуоресцентном состоянии; фотоанион становится наиболее вероятной излучающей формой. Экспериментально обнаруженное затруднение образования таутомерных форм у этого соединения по сравнению с его нефторированным аналогом было предсказано расчетами по методу молекулярного электростатического потенциала [4]. Фторирование увеличивает эффективность флуоресценции нейтральной и анионной форм, следовательно, его можно проводить для данного класса соединений не только с целью увеличения фотостабильности, но и для увеличения излучательной способности.

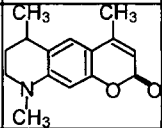
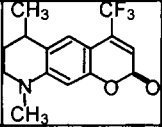
Расчеты электронной структуры и спектральных свойств фотопродуктов, возникающих при облучении аминокумаринов, позволили установить, что в коротковолновой области спектра поглощения исходного соединения поглощают кумарины с дезалкилированной аминогруппой и амиды. Такие

фотопродукты не ухудшают генерационные свойства лазерной среды. В длинноволновой области поглощают фотопродукты, образующиеся в результате окисления аминокумаринов и внутримолекулярного переноса протона к карбонильному кислороду. Эти соединения могут поглощать генерируемое излучение, что приводит к срыву генерации.

2.2. Разработка высокоэффективных и фотостабильных лазерно-активных сред

Проблема фотостабильности лазерно-активных сред вообще и при накачке мощным излучением эксимерных лазеров, в частности, весьма далека от разрешения. Следует различать молекулярную и генерационную фотостабильность лазерно-активных сред. Молекулярная фотостабильность активной среды определяется как квантовый выход фотопревращений и необратимых фотопродуктов и характеризуется совокупностью фотофизических и фотохимических процессов в облучаемой молекуле. Генерационная фотостабильность лазерной среды определяет ресурс работы или "время жизни" генерирующей системы и, в значительной степени, связана с условиями, в которых генерирует молекула (резонатор, концентрация активной среды, длина волны возбуждения и пр.). Количественная мера "времени жизни" – энергия, вкачиваемая в 1 см³ раствора красителя до падения КПД генерации в 2

Таблица 2

Соединение	Структура	Длина волны генерации, нм	КПД генерации, %	Фотостабильность, кДж/см ³
УК 15		460	36	250
УК 17		525	30	890
МК 6012	–	486	24	900
МК 6013	–	501	17	1500
МК 4871	–	480	30	860
МК 4870	–	496	25	960

Примечание. Растворитель – этанол; концентрация растворов $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

раза ($P_{1/2}$, Дж/см³). Создание высокоэффективных и фотостабильных лазерно-активных сред достигается следующими путями [24–29]:

а) теоретическое прогнозирование и синтез новых, хорошо люминесцирующих молекул с низким квантовым выходом фотопревращений;

б) целенаправленное использование межмолекулярных взаимодействий для повышения фотостабильности молекул (поиск растворителей и добавок в них, уменьшающих выход конечных фотопродуктов и фотопревращений);

в) разработка и создание системы регенерации красителя на основе различных сорбентов.

Многообразие излучающих форм кумариновых красителей позволяет получить на этих соединениях диапазон перестройки максимума длины волны генерации до 130 нм [22]. А целенаправленное замещение в молекуле кумарина позволяет получать соединения, обладающие оптимальными параметрами излучения.

В табл.2 приведены некоторые характеристики генерации кумаринов различного строения, созданные нами с использованием комплексного подхода, сочетающего квантово-химическое исследование ряда производных кумарина и экспериментальное исследование их спектрально-люминесцентных свойств.

Для оптимизации генерационных свойств были исследованы:

- влияние условий возбуждения и излучения на механизм фотопревращений активных сред лазеров;
- фотостабильность растворов красителей как в условиях генерации, так и в условиях спонтанного излучения при неизменной энергии и геометрии возбуждения;
- зависимость фотостабильности от энергии и длительности возбуждающего импульса;
- спектры наведенного поглощения из триплетных состояний молекул красителя и промежуточных фотопродуктов и их кинетики на установке лазерного фотолиза с наносекундным разрешением.

Результаты исследований показали, что вынужденное излучение органических молекул внутри резонатора может уменьшать вероятность фотопревращения и изменять механизм фотопревращений. Анализ основных механизмов фотохимических превращений кумаринов различного строения и влия-

ния фотопродуктов на генерационные характеристики лазерных сред позволил выявить добавки, ингибирующие эти фотопревращения. В табл.3 иллюстрируется возможность изменения ресурса лазерно-активной среды при межмолекулярных взаимодействиях.

Однако не всегда возможно создание лазерного красителя или многокомпонентных композиций с высокой фотостабильностью. В этом случае с целью повышения ресурса работы лазера перспективно использование системы регенерации лазерно-активной среды. Было установлено, что некоторые органические и неорганические вещества (сорбенты) способны поглощать образовавшиеся фотопродукты и, будучи специально подготовленными, восстанавливать число активных молекул в среде. В табл.4 приведены результаты, иллюстрирующие вышесказанное.

Таблица 3

Активная среда	Добавки, C , моль/л	КПД, %	$P_{1/2}$, Дж/см ³
Кумарин 102	–	32	300
Кумарин 102	NaOH (10^{-3})	31	840
Кумарин 102	DAVCO (5×10^{-2})	33	1700

Примечание. Растворитель – этанол, концентрация красителя $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л

У исходного раствора отсутствует поглощение в длинноволновой области (D_{462}). В процессе облучения излучением эксимерного ХеСl*-лазера нарабатывается фотопродукт, поглощающий в этой области, и оптическая плотность D_{462} становится равной 0,08, при этом КПД падает до 15%. После пропускания раствора через подготовленный сорбент 007 фотопродукт абсорбируется ($D_{462} = 0,01$) и КПД возрастает до 24% (КПД/КПД₀ = 80%). Результаты, приведенные во второй и третьей строках таблицы, соответствуют случаям, когда восстановленный раствор вновь и вновь облучался до падения КПД в 2 раза

Таблица 4

Спектральные и генерационные характеристики этанольных растворов кумарина 2 до и после пропускания через сорбент 007 (концентрация $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, ресурс в Дж/см³, КПД в %)

Циклы	Поглощение исходного раствора				Поглощение облученного раствора		Поглощение восстановленного раствора			
	D_{308}	D_{462}	КПД	Ресурс	D_{308}	D_{462}	D_{308}	D_{462}	КПД	Ресурс
1-й	0,64	0,001	30	40	0,75	0,08	0,69	0,01	24	35
2-й	0,69	0,01	24	41	0,80	0,10	0,70	0,02	23	40
3-й	0,69	0,01	24	35	0,67	0,09	0,68	0,02	24	41

с последующим восстановлением генерационных свойств после пропускания его через сорбент. Эта ситуация в реальных условиях не достигается, но иллюстрирует, что даже в таких "жестких" условиях сорбент способен в течение долгого времени восстанавливать рабочую концентрацию активных молекул и сохранять высокую эффективность генерации [4, 29].

Заключение

Результаты, научные и практические выводы проведенных исследований демонстрируют эффективность применения комплексного подхода к решению разнообразных проблем фотоники органических соединений.

Научная новизна исследований определяется рядом впервые полученных результатов по спектрально-люминесцентным, генерационным и фотохимическим свойствам широкого круга органических соединений и применением новых подходов к исследованию фотоники многоатомных молекул (методики оценки констант скоростей фотофизических процессов, квантово-химический подход к исследованию фотолиза органических соединений, эксимерные источники возбуждения).

Практическим итогом экспериментальных и теоретических исследований спектрально-люминесцентных, генерационных и фотохимических свойств органических соединений явилось создание новых эффективных лазерно-активных сред для УФ- и видимой областей спектра с высокой фотостабильностью под накачку мощными эксимерными лазерами [4, 22]. Этот подход позволил создать лазерно-активные среды на основе производных аминкумаринов, оксазолов, дипиразолилбензолов и других соединений для ХеСl*-лазерной накачки с ресурсом, превышающим известные из литературы лазерно-активные среды для этой области в 7–10 раз. Например, без уменьшения начального КПД генерации ресурс активной среды для области 473 нм возрос от 60 до 300 Дж/см³ за счет оптимизации концентрации и до 1700 Дж/см³ за счет ингибирующих добавок. Использование системы регенерации для активных сред, генерирующих излучение в области 450 нм, увеличивает ресурс от 120 до 1100 Дж/см³, для области 400 нм этот эффект составляет от 40 до 300 Дж/см³.

Результаты исследований фотоники красителей реализуются при разработке и создании преобразователей мощного излучения эксимерных лазеров с энергией в импульсе до 15 Дж [28, 29]. Нами разработаны, изготовлены и испытаны оригинальные конструкции кювет лазеров на красителях, не разрушающиеся при преобразовании мощного возбуждающего излучения [24], и лабораторные макеты мощных лазерных систем на красителях с накачкой излучением эксимерных лазеров (МЖЛ-01 и МЖЛ-03). Исследованы функциональные возможности лазера МЖЛ-01 с активными средами на основе этанольных растворов нового кумаринового красителя УК 14 и кумарина 102 (К 102). Получено выходное излучение с $\lambda_{\text{ген}} = 460$ нм и энергией в импульсе 2 Дж (УК 15) и 1,2 Дж (К 102), КПД при этом составил 25%. Максимальная энергия излучения кумарина 1 ($\lambda_{\text{ген}} = 465$ нм) достигала 3,2 Дж (КПД = 31%).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей. – Л.: Наука, 1967. – 616 с.
2. Майер Г. В., Данилова В. И. Квантовая химия, строение и фотоника молекул. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1984. – 218 с.
3. Майер Г. В. Фотофизические процессы и генерационная способность органических соединений. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1992. – 265 с.
4. Майер Г. В., Артюхов В. Я., Базыль О. К. и др. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений. – Новосибирск: Наука, Сиб. предприятие РАН, 1997. – 232 с.
5. Plotnikov V. G. // *Int. J. Quantum Chemistry*. – 1979. – V.16. – P.527–541.
6. Артюхов В. Я., Галеева А. И., Майер Г. В., Пономарев В. В. // *Оптика и спектроскопия*. – 1997. – Т. 82. – № 4. – С.563–566.
7. Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. – Л.: Наука, 1977. – 311 с.
8. Свиначев Н. В., Копылова Т. Н., Галеева А. И. и др. // *Оптика и спектроскопия*. – 1990. – Т. 68. – Вып. 2. – С.349–353.
9. Майер Г. В., Копылова Т. Н., Артюхов В. Я. и др. // *Оптика и спектроскопия*. – 1993. – Т. 75. – Вып. 2. – С.337–343.
10. Майер Г. В., Артюхов В. Я., Риб Н. Р. // *Изв. вузов. Физика*. – 1993. – № 10. – С.69–75.
11. Артюхов В. Я., Майер Г. В., Риб Н. Р. // *Оптика и спектроскопия*. – 1996. – Т. 81. – Вып. 4. – С.607–612.
12. Артюхов В. Я., Майер Г. В., Риб Н. Р. // *Оптика и спектроскопия*. – 1997. – Т. 83. – Вып. 5. – С.743–748.
13. Eiseenthal K. V. // *J. Chem. Phys.* 1969. – V. 50. – № 7. – P.3120–3122.
14. Judeikis H. S., Siegel S. // *J. Chem. Phys.* – 1970. – V. 53. – № 9. – P.3500–3506.
15. Майер Г. В., Базыль О. К., Артюхов В. Я. // *Оптика атмосферы и океана*. – 1993. – Т. 6. – № 3. – С.308–312.
16. Майер Г. В., Базыль О. К., Артюхов В. Я. // *Оптика атмосферы и океана*. – 1997. – Т. 10. – № 11. – С.1361–1370.
17. Майер Г. В., Базыль О. К., Артюхов В. Я. // *Оптика и спектроскопия*. – 1992. – Т. 72. – № 6. – С.1371–1376.
18. Майер Г. В., Базыль О. К., Артюхов В. Я., Харитоновна С. В. // *Химия высоких энергий*. – 1994. – Т. 28. – № 4. – С.297–301.
19. Майер Г. В., Базыль О. К., Артюхов В. Я. // *Химия высоких энергий*. – 1996. – Т. 30. – №3. – С.165–168.
20. Базыль О. К., Артюхов В. Я., Майер Г. В., Помогаев В. А. // *Изв. вузов. Физика*. – 1997. – № 7. – С.84–90.
21. Лобода Л. И., Соколова И. В. // *Химия высоких энергий*. – 1989. – Т. 28. – № 4. – С.347–350.
22. Соколова И. В. // *Оптика атмосферы и океана*. – 1996. – Т. 9. – № 2. – С.180–185.
23. Лобода Л. И., Соколова И. В., Артюхов В. Я. // *Химия высоких энергий*. – 1994. – Т. 28. – № 2. – С.159–163.
24. Копылова Т. Н., Майер Г. В., Соколова И. В. // *Элементная база оптико-электронных приборов / Под ред. В. Е. Зуева, М. В. Кабанова*. – Томск: МП Раско, 1992. – С.101–130.
25. Kuznetsova R. T., Kopylova T. N., Mayer G. V. et al. // *Proc. of the Intern. Conf. on LASERS'94*. – Canada, STS PRESS, McLean, VA. – 1995. – P.126–133.
26. Копылова Т. Н., Майер Г. В. // *Оптика атмосферы и океана*. – 1993. – Т. 6. – № 6. – С.704–711.
27. Kuznetsova R. T., Kopylova T. N., Mayer G. V. et al. // *Proc. Intern. Con. "Lasers,94"* STS Press. – 1995. – P.126–133.
28. Kuznetsova R. T., Kopylova T. N., Degtyarenko K. M. et al. // *Atomic and Molecular Pulsed Lasers. / V.F.Tarasenko, G.V.Mayer, G.G.Petrash Editors. Pros. SPIE*. – 1995. – V. 2619. – P.150–155.
29. Kopylova T. N., Kuznetsova R. T., Mayer G. V. et al. // *Intern. Conference on Atomic and Molecular Pulsed Lasers. Proc. SPIE*. – 1997. – V.3403. – P.273–279.