

## ИСТОРИЯ ХИМИИ

УДК 544.53-039.7 (091)

**ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ЛАЗЕРОВ НА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ: I. ОТКРЫТИЕ ЛАЗЕРОВ НА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ**

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

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

**Рассмотрена история открытия лазеров на органических соединениях. Проанализированы теоретические работы, ставшие предпосылкой для предсказания лазерного эффекта органических соединений. Определены три группы исследователей, одновременно и независимо друг от друга открывших лазерное излучение органических соединений. Кратко представлена современная теория генерации лазерного излучения органическими соединениями.**

**Ключевые слова:** история химии, открытие, краситель, лазеры на органических соединениях, инверсная заселенность, отрицательное поглощение.

Со времени открытия лазерного излучения органических соединений в 1966 г. прошло почти полвека. Лазеры на органических соединениях (ЛОС), вследствие широкого практического использования стали объектом изучения многих исследователей. Научные коллективы разных стран приняли участие в поиске новых лазерных красителей, разработке и испытании новых источников возбуждения и активных сред. За эти годы разработана теория лазерной генерации ЛОС, созданы и усовершенствованы новые типы лазеров. В настоящее время среди многочисленных видов лазеров, используемых в науке и технике, лазеры на органических соединениях занимают особое место. Преимуществами ЛОС перед другими типами лазеров являются возможность плавно и непрерывно перестраивать длину волны лазерного излучения в широком диапазоне и получать многополосное излучение, используемое для решения ряда практически важных задач (в частности, при зондировании атмосферы, в многоимпульсной многоцветной спектроскопии и т.д.), а также высокий коэффициент усиления испускаемого активной средой света. Лазеры на органических соединениях являются одним из источников импульсов пико- и фемтосекундной длительности [1].

Объем полученных к настоящему времени результатов в этой области позволяет перейти к историко-научному анализу проведенных исследований. Данная статья – первая из цикла работ, посвя-

щенных истории развития лазеров на органических соединениях. В ней последовательно рассматривается логический путь открытия ЛОС и история их изучения различными группами исследователей.

**История открытия лазеров на органических соединениях*****От оптики газового разряда к квантовым усилителям света***

В основе открытия лазеров на органических соединениях фундаментальными являются исследования процессов получения инверсной заселенности уровней органических молекул. Исторически первенство в изучении процессов создания инверсной заселенности принадлежит С.И. Вавилову и В.Л. Левшину [2, 3]. Наблюдавшийся этими учеными в 1920-е годы феномен изменения физических параметров светопропускания определенных систем под действием интенсивных источников света был назван «просветлением». Изучением феномена «просветляющихся» стекол и твердых растворов позднее занимались также американские ученые Г. Льюис, Д. Липкин и Т. Мейджел [4, 5], однако более заметные достижения принадлежат ученику С.И. Вавилова – В.А. Фабриканту [6].

Начиная с 1932 г., В.А. Фабрикант активно работал над изучением оптики газового разряда. В частности, в эти годы им был опубликован ряд статей под общим названием «Оптические исследования

разряда», за который в 1935 г. В.А. Фабриканту без защиты диссертации была присуждена ученая степень кандидата физико-математических наук. В 1938 г. В.А. Фабрикант предложил метод прямого экспериментального доказательства существования вынужденного излучения и был первым, кто высказался о принципиальной возможности создания среды, не ослабляющей, а усиливающей проходящее через нее излучение (явление отрицательной абсорбции). После защиты докторской диссертации в 1939 г. в Физическом институте им. П.Н. Лебедева В.А. Фабрикант продолжил исследования по отрицательной абсорбции совместно с М.М. Вудынским и Ф.А. Бутаевой, и в 1951 г. им была подана заявка на изобретение нового метода усиления света. Было показано, что прохождение света сквозь среду с инверсной заселенностью приводит к экспоненциальному возрастанию его интенсивности. Принцип усиления был распространен на ультрафиолетовый, инфракрасный и радиодиапазон<sup>1</sup>.

Необходимо отметить большое влияние С.И. Вавилова на В.А. Фабриканта. Как пишет сам Валентин Александрович, «примерно в то же время [1930-е годы. – Прим. авт.] Сергей Иванович предложил мне тему экспериментальной работы... [Его. – Прим. авт.] беспокоило то, что в работе о квантовом выходе флуоресценции (закон Вавилова) ему пришлось воспользоваться литературными данными о распределении энергии в спектре ртутной лампы. Не было соответствующей аппаратуры. Он с юмором рассказывал о неудачных попытках применять панцирный гальванометр, доставивший ему много мучений. Сергей Иванович предложил повторить его работу, измеряя не только интенсивность флуоресценции, но также интенсивность возбуждающих свечение спектральных линий... Влияние С.И. Вавилова сказало и на моей дальнейшей научной деятельности. Сюда следует отнести разработку люминесцентных ламп и применение люминесцирующих зондов для диагностики плазмы.

Интерес С.И. Вавилова и Л.И. Мандельштама к экспериментальному обоснованию физических теорий стимулировал мои работы по дифракции поочередно летящих электронов и по прямому доказательству существования актов вынужденного испускания (усиление за счет актов вынужденного испускания – лазерный эффект)» [7]. В.А. Фабри-

кант впервые в мире дал четкую формулировку квантового способа усиления электромагнитных волн в средах, находящихся в неравновесном состоянии. Им был сформулирован закон усиления в средах с отрицательным поглощением. Предложенный В.А. Фабрикантом способ лежит в основе действия всех квантовых усилителей и генераторов (десять лет спустя названных американскими физиками мазерами и лазерами) и является основой квантовой электроники [8]. Работы В.А. Фабриканта в данной области признаны пионерскими не только отечественными, но и зарубежными учеными [9].

Позднее, начиная с 1960 г., после открытия Т. Мейманом первого оптического квантового генератора учеными разных стран, работавшими в области спектроскопии сложных, в том числе органических, молекул, высказывались предположения о том, что в качестве эффективных лазерных сред могут быть использованы растворы органических соединений. Несмотря на то что в данном направлении активно выполнялись теоретические расчеты и проводилось большое количество экспериментальных работ, путь к реальным результатам длился несколько лет.

#### ***Развитие теоретических представлений о лазерной генерации органических соединений***

В 1960 г. советский ученый А.П. Иванов [10] (Институт физики АН БССР) сформулировал условия получения инверсной заселенности в растворах сложных молекул по двух- и трехуровневой схеме электронно-колебательных переходов. Работа А.П. Иванова была основана на пионерских исследованиях С.И. Вавилова и В.Л. Левшина [2, 3]. Для простоты построения модели в работе не рассматривались протекающие в сложных молекулах безызлучательные процессы. Это исследование было выполнено еще до появления оптических квантовых генераторов, оно носит феноменологический характер и может быть представлено как логический переход, связующее звено, объединяющее между собой работы В.А. Фабриканта и последующие исследования генерирующих систем органических соединений.

Позднее (1961 г.) сотрудники ФИАН СССР С.Г. Раутиан и И.И. Собельман [11] дополнили ис-

<sup>1</sup> Авторское свидетельство по этой заявке было выдано с большим опозданием – только в 1959 г., а в 1964 г. – диплом об открытии № 12 с приоритетом от 1951 г. «На способ усиления электромагнитного излучения (ультрафиолетового, видимого, инфракрасного и радиодиапазонов волн), основанный на использовании явления индуцированного испускания».

следования А.П. Иванова и опубликовали статью, в которой высказали предположения относительно механизма происхождения отрицательного поглощения на электронных переходах органических молекул. В своей работе в ходе логических рассуждений, ссылаясь на известный из литературных данных факт о практической непрерывности спектра синглет-синглетного поглощения для органических молекул, авторы [11] ошибочно предположили невозможным получение инверсной заселенности для переходов  $S_0-S_1$ . Иными словами, в построении схемы энергетических переходов в органической молекуле С.Г. Раутиан и И.И. Собельман пренебрегли переходами между колебательными подуровнями и рассматривали понятие инверсности в отношении совокупных населенностей чисто электронных уровней. Авторы использовали для интерпретации данных классическую энергетическую диаграмму, состоящую из трех электронных уровней  $S_0$ ,  $S_1$  и  $T_1$ , со схемой переходов  $S_0-S_1-T_1-S_0$ , в которой при определенных условиях можно достигнуть инверсии населенности уровня  $T_1$  относительно  $S_0$ . Для получения такой инверсной населенности наиболее подходящими из органических соединений авторы [11] посчитали некоторые ароматические углеводороды (нафталин, антрацен, нафтацен и др.), их галогенпроизводные, некоторые соли редких земель, органические комплексы редких земель, ураниловые соединения, для которых авторами позднее и были проведены экспериментальные определения.

Таким образом, С.Г. Раутиан и И.И. Собельман повели исследовательский процесс в ином направлении, и в силу определенных инструментальных сложностей существенных результатов получено не было.

После появления в 1960 г. первого твердотельного лазера на рубине американский физик-теоретик Э. Брок совместно с группой ученых в работе [12], выполненной в 1961 г., провел аналогию между органическими кристаллами (с примесным содержанием ароматических молекул) и неорганическими (с инкорпорированными парамагнитными ионами). На основании сравнения ряда теоретически рассчитанных характеристик была обоснована возможность осуществления генерации излучения для систем таких кристаллов. Авторы рассматривали работу гипотетического оптического генератора на органическом кристалле по трехуровневой схеме, в которой испускание происходит, как и в случае с рубином, с долгоживущего триплетного уровня в незаселенное основное состояние. Однако в данной работе не рассматривались безызлучательные переходы между

колебательными подуровнями одного электронного уровня, и как следствие в теоретических выводах отсутствует даже гипотетическая возможность генерации на переходах  $S_1 \rightarrow S_0$ .

В работе советских физиков В.Л. Броуде, В.С. Машкевича и др. (1962 г.) также обсуждалась возможность создания инверсной заселенности и получения стимулированного излучения для органического соединения в твердой фазе [13]. В отличие от Э. Брока авторы рассматривали как электронные, так и электронно-колебательные уровни, для которых предложили четырехуровневую схему получения “индуцированного” (т.е. стимулированного. – Прим. авт.) излучения. В данной схеме, в порядке увеличения энергии уровня, первый уровень представлен нижним колебательным подуровнем основного синглетного состояния  $S_0$ , второй – один из верхних колебательных подуровней основного синглетного состояния  $S_0$ , третий уровень – первый возбужденный чисто электронный синглетный уровень  $S_1$ , а четвертый представляет собой совокупность верхних колебательных подуровней первого возбужденного синглетного состояния  $S_1$ . Таким образом, переход осуществляется по схеме 1-4-3-2-1 (рис. 1). Предложенная в [13] схема в целом (с не-

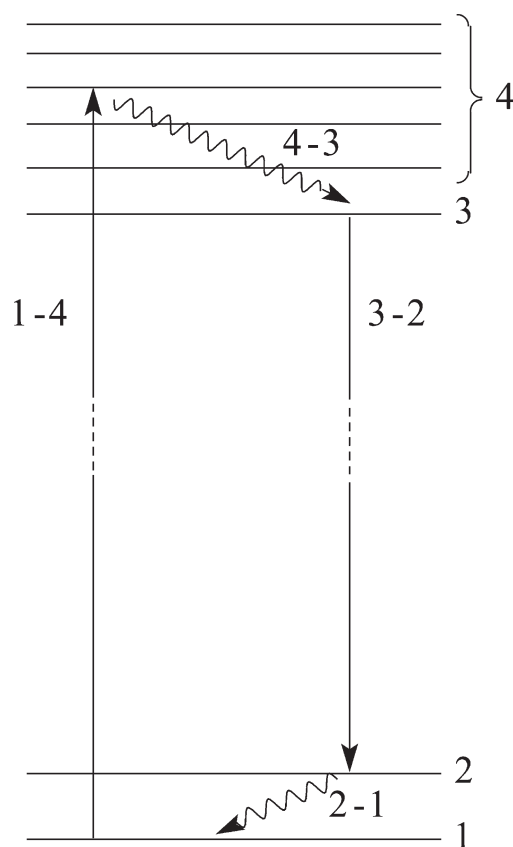


Рис. 1. Четырехуровневая схема электронно-колебательных переходов [13]

большими изменениями) соответствует современному пониманию процессов генерации органических соединений.

Важно отметить, что в своей статье авторы, сравнивая экспериментальные данные по временам жизни, показали большое различие в скоростях процессов безызлучательного перехода (релаксации) с верхних на нижние колебательные подуровни одного электронного уровня и излучательного перехода между электронными уровнями. Таким образом, авторы доказали существование теоретической возможности осуществления генерации и в случае разрешенных синглет-синглетных переходов. В ходе дальнейших рассуждений В.Л. Броуде предложил рассмотреть в качестве модельного соединения антрацен. Молекула антрацена наряду с нафталином и бензолом с физической точки зрения представляет собой один из наиболее простых примеров ароматической системы. Поэтому именно антрацен неоднократно рассматривался учеными в качестве активной среды гипотетического лазера на органическом соединении. Однако антрацен обладает высоким порогом генерации, что при уровне развития лазерной техники того времени не позволило получить лазерное излучение его растворов.

Впоследствии в работах, выполненных А.М. Рагнером, А.Н. Рубиновым, А.П. Ивановым, Б.И. Степановым [14–18], был проведен детальный теоретический анализ процессов, происходящих при интенсивном возбуждении сложных молекул, и было установлено, что они способны генерировать излучение как на переходах между тремя различными электронными уровнями (синглет-триплетные переходы), так и на переходах между двумя электронными уровнями (синглет-синглетные переходы). В этих работах получены простые формулы, необходимые для расчета порога и мощности генерации, и охарактеризованы основные особенности генерации сложных молекул. В частности, была предсказана подтверждающаяся впоследствии зависимость генерируемой частоты от концентрации активных частиц и коэффициента потерь резонатора. Расчет показал, что порог генерации органических соединений близок к порогу генерации рубина и неодимового стекла. В работе Б.И. Степанова, датированной 1966 г. [19], рассмотрена возможность возбуждения генерации красителей импульсами рубинового лазера. На основе измерения вероятностей переходов для пяти различных фталоцианинов были рассчитаны оптимальные концентрации растворенного вещества, частоты генерируемого излучения, пороговые значения накачки. По мнению авторов, работы в данной

области могли привести к созданию принципиально нового типа лазера с возможностью управления частотой генерируемого света.

### *Экспериментальные работы и открытие лазеров на органических соединениях*

Параллельно с теоретическими изысканиями проводились и экспериментальные работы по получению лазерной генерации растворов органических соединений. Впервые о получении индуцированного излучения на переходах  $T_1-S_0$  в органических соединениях сообщили в 1962 г. Д. Моранц и др. [20–22]. Однако А. Лемпицкому и Г. Сэмелсону [23] (США) и Ф. Уилкинсону и Э. Смиту (Великобритания) [24] не удалось воспроизвести их результаты. Таким образом, вопрос о возможности получения лазерного излучения органических соединений оставался открытым.

В 1964 г., работая над экспериментальным подтверждением гипотезы Э. Брока, американский физик, сотрудник исследовательской лаборатории «General Electric» (GE) Д. Стокман, используя импульсную лампу высокой мощности, провел серию экспериментов, возбуждая раствор перилена в бензоле [25], помещенный между двумя зеркалами оптического резонатора. Автор предполагал возможность получения лазерной генерации при создании инверсной населенности триплетных и/или синглетных состояний.

Д. Стокман предложил рассмотреть модифицированную диаграмму Яблонского (рис. 2). Поглощение света (переходы 1 и 2) приводит молекулу органического соединения из основного синглетного состояния в более высокие синглетные состояния. Внутренняя безызлучательная конверсия (переход 3) возвращает молекулу из более высоких возбужденных состояний в первое возбужденное синглетное состояние. С первого возбужденного синглетного состояния молекула соответственно может осуществлять либо излучательный переход (4) в основное состояние, либо интеркомбинационную конверсию (5) в низшее триплетное состояние.

Стоит отметить, что перилен характеризуется высокими значениями триплет-триплетного поглощения и поглощения с первого возбужденного синглетного уровня на более высокие возбужденные синглетные уровни, что способствует большим потерям при возбуждении. Именно поэтому Д. Стокман обнаружил признаки только относительно небольшого усиления. Причиной неудачи автор считал слишком высокий порог генерации и необходимость мощных источников возбуждения, которых в

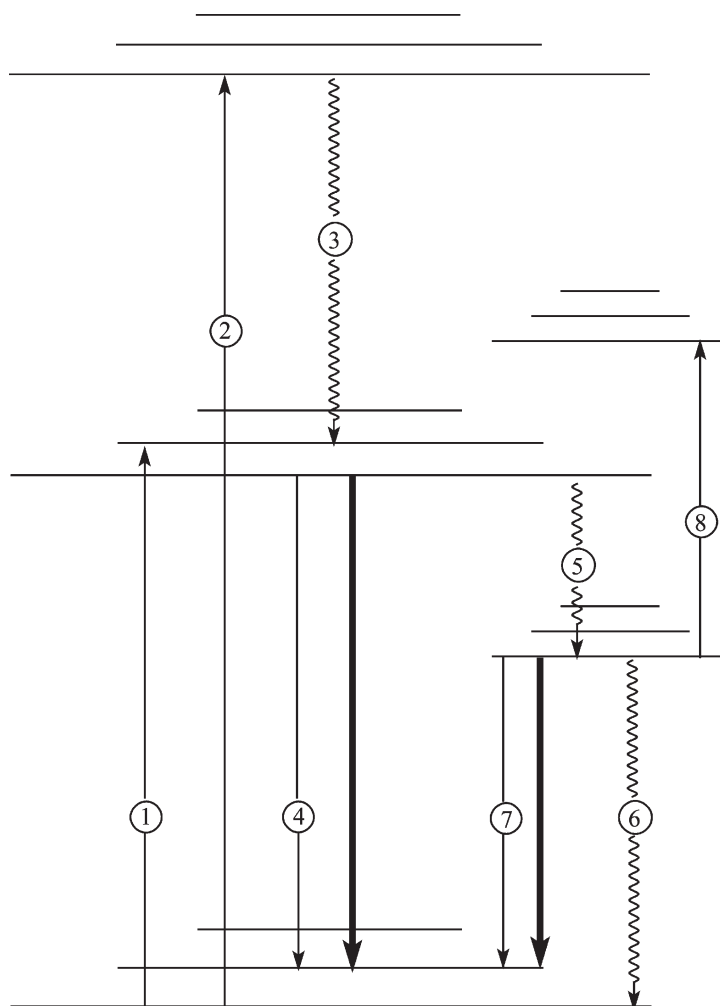


Рис. 2. Модифицированная диаграмма Яблонского [25]. Жирным выделены стрелки, обозначающие стимулированное испускание

то время еще не было. Если бы Д. Стокман выбрал для исследования, к примеру, краситель ксантенового ряда, который обладает более подходящими характеристиками, открытие лазеров на органических соединениях произошло бы в 1964 г.

Генерация лазерного излучения на растворах органических соединений была получена только спустя два года при возбуждении моноимпульсами рубинового лазера независимо в трех научных центрах: в исследовательской лаборатории корпорации IBM (США), в университете г. Марбурга (ФРГ), в Институте физики АН БССР (СССР) [26–28]. Первыми, в марте 1966 г. [26], о получении генерации в растворе, содержащем флуоресцирующий органический краситель, сообщили сотрудники исследовательской лаборатории корпорации IBM П.П. Сорокин и Дж. Лэнкард. Изначально в своем опыте исследователи намеревались изучать резонансное комбинационное рассеяние на раство-

ре данного красителя при возбуждении гигантским импульсом рубинового лазера, однако вместо узких линий КР-спектра они наблюдали слабую диффузную полосу с длиной волны, соответствующей максимуму одной из полос флуоресценции. Авторы выдвинули предположение о возможности лазерной генерации, и для проверки этой гипотезы кювета с веществом была помещена в резонатор. Так появился первый лазер на органическом соединении. В последующих статьях П.П. Сорокин и Дж. Лэнкард [29, 30] приводят подробный обзор проведенных исследований, в которых рассматривается вопрос об использовании органических соединений для получения стимулированного излучения.

Параллельно в университете г. Марбурга [27] в 1966 г. группа ученых под руководством Ф.П. Шефера независимо от П.П. Сорокина и Дж. Лэнкарда изучала характеристики насыщения просветляющихся красителей цианинового ряда. Исследователи

наблюдали насыщение спонтанной флуоресценции трикарбоцианинового красителя, которая возбуждалась гигантским импульсом рубинового лазера. Сотрудниками была обнаружена генерация лазерного излучения на 4%-м отражении света от стенок фотометрической кюветы. Варьируя концентрацию раствора красителя и коэффициент отражения света, они получили для данного красителя диапазон перестройки лазерного излучения 60 нм. Вскоре аналогичные результаты были получены и для других цианиновых красителей [31].

О стимулированном излучении фталоцианиновых красителей, криптоцианина и красителя метиленового голубого сообщила в 1967 г. группа ученых под руководством Б.И. Степанова [28, 32]. В последующих работах этих авторов [33, 34] проведен подробный анализ требований к веществу, перспективному для лазерной генерации, и проведено сравнение теории с результатами эксперимента.

Позже о стимулированном излучении двух цианиновых красителей также сообщили М. Спэт и Д. Бортфилд [35] (США). Заинтересовавшись работами П.П. Сорокина и Дж. Лэнкарда, эти авторы исследовали криптоцианин и аналогичный краситель при возбуждении гигантским импульсом рубинового лазера. Поскольку выбранные ими красители имели малый квантовый выход флуоресценции, они наблюдали испускание при высоком пороге и с малым сдвигом длины волны генерации при изменении длины кюветы и концентрации красителя.

Учитывая, что красители, возбуждаемые моноимпульсами рубинового лазера, генерируют излучение в ближней инфракрасной области, применение для накачки второй гармоники рубинового и неодимового генераторов позволило авторам следующих работ получить индуцированное излучение красителей различных длин волн видимого диапазона – от синей до красной области спектра [31, 33, 36].

#### *Лазер на красителе: три пути к одному открытию*

Необходимо отметить несколько факторов, которые, по нашему мнению, оказали наибольшее влияние в 1960–1970-е годы на научную мысль в целом, и на область лазеров в частности. В первую очередь, сыграло роль идеологическое противостояние Запада и СССР<sup>2</sup>, выраженное в стремлении интенсифицировать собственные разработки в приоритетных областях науки и техники,

максимально обеспечив их временной приоритет. Это противостояние привело к ускоренному прогрессу в данных областях с каждой стороны, но одновременно существенно замедлило обмен современными разработками между Западом и странами социалистического лагеря. Данный фактор, по нашему мнению, способствовал многообразию подходов к открытию лазеров на органических соединениях, наиболее успешные из которых и составили «три пути к одному открытию»: три цикла работ, выполненных одновременно и независимо группами исследователей – П.П. Сорокиным и Дж. Лэнкардом, Ф.П. Шефером и В. Шмидтом, Б.И. Степановым и А.Н. Рубиновым (они будут рассмотрены ниже).

Другим немаловажным фактором является исторически сложившийся приоритет в открытии твердотельных лазеров. Открытие в 1960 г. Т. Мейманом рубинового лазера [37] (первого квантового генератора в оптическом диапазоне) и последующие работы [38, 39] дали мощный импульс для научных исследований в этой области. На протяжении последующих лет ученые активно вели поиск и изучение систем, которые могли бы быть использованы в качестве активных лазерных сред. Одним из примеров таких перспективных сред были органические кристаллы. На основании известного механизма генерации лазерного излучения в твердых кристаллах рядом ученых [12, 40] были сформулированы критерии оценки возможности генерации лазерного излучения в таких системах. Сформулированные с применением достаточно смелых и экспериментально непроверенных допущений, эти критерии стали причиной заблуждения многих ученых, что оттянуло открытие ЛОС на годы.

#### *П. П. Сорокин и Дж. Лэнкард. Первый лазер на красителе*

П.П. Сорокин и Дж. Лэнкард – физики, сотрудники исследовательского подразделения корпорации IBM, к началу 1960-х годов активно занимались разработкой новых типов квантовых генераторов. Заинтересовавшись литературными данными о теоретической возможности осуществления четырехуровневой генерации в системах с ионами  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{U}^{3+}$  в матрице  $\text{CaF}_2$ , П.П. Сорокин и его коллега М.Дж. Стивенсон заказали у сторонних производителей выращенные кристаллы и к маю 1960 г. располагали несколькими образцами

<sup>2</sup>Работы американских ученых П.П. Сорокина, Дж. Ленкарда (например, [26, 29, 30, 41–43]) частично были профинансированы за счет Министерства обороны США. Детальное описание общего состояния дел вокруг тематики лазеров в Советском Союзе можно найти в интересной статье П.В. Зарубина [44].

[45]. А уже в июне 1960 г. Т.Х. Мейман сотрясает научное сообщество известием о создании квантового генератора, работающего в оптической области. Воспользовавшись конструктивной схемой установки, предложенной Мейманом, П.П. Сорокин и М.Дж. Стивенсон в том же году последовательно создают второй [38] и третий [39] в истории оптические квантовые генераторы (лазеры).

К 1964 г. П.П. Сорокин и В.А. Харди разрабатывают абсолютно новый тип устройства синхронизации мод в применении к рубиновому лазеру [45]. Заинтересовавшись работой Ф. МакКланга и Р. Хеллварта [46] по использованию в качестве синхронизатора мод ячейки Керра, П.П. Сорокин предложил заменить ячейку кюветой с «просветляющимся» поглотителем. В качестве такового было решено использовать имеющие хорошее перекрытие спектра поглощения с линиями испускания рубинового лазера растворы фталоцианиновых комплексов металлов, синтезированных специально для этих целей коллегой П.П. Сорокина Дж.Дж. Луззи.

По следам исследования П.П. Сорокина конструкцию синхронизатора мод повторяют ряд исследователей [47–54], используя в качестве «просветляющегося» поглотителя как фталоцианиновые комплексы с металлом, так и некоторые другие соединения. Спектры поглощения органических лигандов фталоцианиновых комплексов металлов в основном и возбужденном состояниях различаются, при этом за время жизни флуоресценции в возбужденном состоянии накапливается большая часть молекул (т.е. создается инверсная населенность), квантовый выход флуоресценции достаточно высок. Таким образом, для данных систем выполняются все основные условия, необходимые для осуществления генерации лазерного излучения. На наш взгляд, совершенно очевиден тот факт, что каждый из ученых, повторивших описанный выше эксперимент П. П. Сорокина и В. А. Харди, имел возможность получить и исследовать стимулированное излучение органических соединений. Однако только в марте 1966 г. П.П. Сорокин и Дж. Лэнкард [26], изучая комбинационное рассеяние на концентрированном растворе фталоцианинового комплекса алюминия при возбуждении гигантским импульсом рубинового лазера, вместо узких линий КР-спектра получили слабую диффузную полосу, соответствующую максимуму одной из полос флуоресценции органического соединения и высказали предположение о возможности лазерной генерации. Они и стали первооткрывателями лазеров на органических соединениях.

### ***Ф.П. Шефер и В. Шмидт.***

#### ***Второй лазер на красителе***

Другой группой исследователей, изучавших характеристики насыщения «просветляющихся» красителей, была группа Ф.П. Шефера (Германия). В 1966 г. в университете г. Марбурга аспирант из лаборатории Ф.П. Шефера Ю. Вользе ставил эксперимент по изучению влияния концентрации раствора красителя на характеристики насыщения. При переходе от малых концентраций ( $10^{-6}$ – $10^{-5}$  моль/л) трикарбоцианинового красителя к более высоким были получены импульсы, с интенсивностью в  $10^3$  больше ожидаемой, с чрезвычайно коротким временем нарастания. Здесь можно проследить, как на интерпретацию экспериментальных данных оказывает влияние личность экспериментатора. Данные, полученные аспирантом Ю. Вользе, были восприняты коллегами и руководителем критично и подверглись перепроверке, как и техническое состояние фотоумножителя и осциллографа «Тетроникс 519», на котором проводился эксперимент [27]. После перепроверки полученных данных выдвинутая гипотеза о генерации лазерного излучения на 4%-м отражении света от стенок (на поверхности раздела стекло–воздух) фотометрической кюветы, действующей как резонатор, была экспериментально проверена Ф.П. Шефером и В. Шмидтом. На стенки кюветы с раствором красителя последовательно наносились покрытия, обладающие различной степенью отражения света, варьировалась концентрация раствора. Таким образом, помимо доказательства генерации лазерного излучения, экспериментаторами впервые была осуществлена плавная перестройка длины волны испускания за счет изменения концентрации раствора красителя и параметров резонатора. Исходный вариант статьи был передан в издательство в июле 1966 г., опубликован в октябре того же года, а уже в январе 1967 г. исследователи подготовили работу, в которой описывались аналогичные результаты, полученные для широкого ряда цианиновых красителей [31].

### ***Группа под руководством академика Б.И. Степанова. Теоретическое предсказание и экспериментальное подтверждение лазерной генерации органических соединений***

Третьей группой, независимо получившей лазерное излучение органических соединений, была группа ученых из Института физики АН БССР (г. Минск) под руководством Б.И. Степанова. Исходя из проделанных ранее теоретических расчетов вероятностей переходов и порогов генерации для

ряда органических соединений советские ученые в 1967 г. сообщили о стимулированном испускании фталоцианиновых красителей, криптоцианина и красителя метиленового голубого [28, 34].

Б.И. Степанов – выдающийся советский физик, один из основателей белорусской физической школы; с 1953 г. он начал работу в Институте физики АН БССР, а в 1957 г. стал его директором. В 1950-е годы Б.И. Степановым был проведен цикл работ, посвященных процессам, происходящим в возбужденном состоянии в сложных молекулах, и построена комплексная квантово-механическая теория люминесценции, описывающая характеристики процессов и предсказывающая основные экспериментальные факты.

Утверждать независимость открытия лазерной генерации органических соединений белорусскими учеными позволяет анализ совокупности проведенных и опубликованных ими теоретических и экспериментальных исследований в данной области. В цикле работ, начатых в 1964 г., Б.И. Степанов вместе с А.Н. Рубиновым и В.А. Мостовниковым предложил некоторые вероятностные методы расчета энергетических и временных характеристик гипотетических лазерных систем на основе растворов сложных органических соединений, им были предложены простые формулы, необходимые для расчета порога и мощности генерации [16–19]. В ряде работ были последовательно рассмотрены различные стороны процесса генерации, предсказаны возможности получения стимулированного излучения для некоторых органических соединений при возбуждении когерентными и некогерентными источниками света. Была показана возможность генерации лазерного излучения органическими соединениями как по трехуровневой, так и по двухуровневой схеме (в приближении электронных уровней). Б.И. Степановым и соотр. была также теоретически выведена подтвердившаяся впоследствии зависимость генерируемой частоты от концентрации активных частиц и коэффициента потерь резонатора. На основе измерения вероятностей переходов для пяти различных фталоцианинов были рассчитаны оптимальные концентрации растворенного вещества, частоты генерируемого излучения, пороговые значения накачки. Об экспериментальном подтверждении теоретически предсказанного стимулированного излучения фталоцианиновых красителей, криптоцианина и красителя метиленового голубого Б.И. Степанов и соотр. сообщили в 1967 г. [32, 33]. В дальнейшем в Институте физики АН БССР ими был разработан ряд лазеров с плавно

перестраиваемой частотой излучения в широкой области спектра. В 1972 г. эта работа была отмечена Государственной премией СССР.

Таким образом, на протяжении нескольких лет группа ученых Института физики АН БССР занималась исследованиями лазерной генерации в растворах органических соединений, ими последовательно была создана фундаментальная теория лазерного излучения сложных молекул, предложены методы теоретического расчета возможности генерации для органического соединения, представлены соединения, для которых возможно получить лазерную генерацию. Весь этот объем работ был сделан до экспериментального открытия П.П. Сорокиным и Дж. Лэнкардом лазерной генерации органического красителя. Несмотря на то что работа Б.И. Степанова и А.Н. Рубинова с экспериментальным подтверждением полученной лазерной генерации органического соединения в растворе опубликована почти на год позже, чем работа американских ученых, можно утверждать, что Б.И. Степанов и сотрудники не были знакомы с публикацией П.П. Сорокина и Дж. Лэнкарда. Публикация от марта 1966 г. была сделана в журнале, недоступном для научных учреждений в СССР (*IBM, Journal of Research and Development*); к тому же статья советских ученых была передана в редакцию в октябре 1966 г., а, учитывая длительный цикл оформления работы при подготовке в печать в тот период, можно предположить, что время проведения эксперимента американскими и советскими учеными практически совпадает. В пользу независимости получения экспериментальных данных этими двумя группами ученых говорит и тот факт, что теоретически обосновать полученную лазерную генерацию П.П. Сорокин и Дж. Лэнкард с соотр. смогли только в 1967 г. Таким образом, можно констатировать, что американские ученые сначала получили лазерную генерацию органических соединений, а позднее объяснили ее теоретически; в то время как советские ученые вначале теоретически предсказали лазерную генерацию органических соединений, а затем представили экспериментальное подтверждение этого предсказания.

#### ***Современные представления о механизме лазерного излучения органических соединений***

К настоящему времени общепринятым является следующий механизм лазерного излучения органических соединений.

Раствор органического соединения способен генерировать лазерное излучение, если его оптическая плотность ( $-k_a(\nu)x$ ) на некоторой частоте  $\nu$  меньше



нуля (отрицательное поглощение) [55].

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

где  $I_0(\nu)$  и  $I(\nu)$  – интенсивности потока излучения до и после прохождения светом слоя раствора толщиной  $x$ ,  $k_a(\nu)$  – коэффициент усиления среды. В простейшем случае двухуровневой схемы  $k_a(\nu)$  описывается уравнением

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

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

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

Коэффициенты Эйнштейна, сечения поглощения и вынужденного испускания одинаковы

$$B_{12}(\nu) = B_{21}(\nu)$$

$$\sigma_{21}(\nu) = \sigma_{12}(\nu).$$

Условие генерации лазерного излучения

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

выполняется при  $N_2 > N_1$ , т.е. при наличии в системе инверсной (по отношению к тепловой) заселенности уровней. В системе с двумя уровнями при оптической накачке этого добиться невозможно. Генерация лазерного излучения органическими соединениями происходит по четырехуровневой (1–4) схеме (рис. 3).

Оптические переходы происходят между уровнями 1–2 и 3–4. Система возбуждается с нижнего колебательного подуровня основного электронного состояния (уровень 1) на высокие колебательные подуровни первого возбужденного электронного состояния (уровень 2). Нижний лазерный уровень (уровень 4) составляют высокие колебательные подуровни основного электронного состояния красителя, верхний лазерный уровень (уровень 3) – нулевой колебательный подуровень первого возбужденного электронного состояния. Переходы между уровнями 2–3 и 4–1 происходят безызлучательно (константа скорости этих процессов  $\sim 10^3$  нс<sup>-1</sup>) и представляют собой колебательную релаксацию в возбужденном и основном электронных состояниях

соответственно. Поскольку высокие колебательные подуровни основного состояния при комнатной температуре практически не заселены, то при возбуждении системы светом, даже относительно малой мощности, концентрация возбужденных молекул, находящихся на уровне 3 ( $N_3$ ), превысит концентрацию молекул, находящихся на уровне 4 ( $N_4$ ). В этом случае в системе наблюдается инверсная заселенность уровней 3 и 4 ( $N_3 > N_4$ ). Инверсная заселенность нулевых колебательных подуровней основного и возбужденного состояний не может быть достигнута. Помимо этих процессов в лазерных красителях происходят оптические переходы с уровня 3 в высшие синглетные состояния молекулы (на уровень 5), интеркомбинационные переходы в триплетное состояние (на уровень 6) и оптические переходы с уровня 6 на высшие триплетные уровни молекулы (на уровень 7), а также фотохимический распад красителя. Для системы, описываемой этой схемой, коэффициент усиления среды определяется уравнением

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

где цифры в нижнем индексе указывают номер уровня,  $N_{p_i}$  и  $\sigma_{p_i}(\nu)$  – заселенность уровней и сечение поглощения фотопродукта  $p_i$  на частоте  $\nu$ ,  $k_w(\nu)$  – коэффициент постоянных потерь. Спектральные критерии отбора красителей для получения эффективного лазерного излучения сформулированы в работах [56, 57].

Подводя итог рассмотрению истории открытия лазеров на органических соединениях, можно сделать следующие выводы.

1. Первоначальные исследования отрицательной абсорбции и эффекта усиления света системами возбужденных молекул носили исключительно фундаментальный характер. Большую роль в этой области сыграли работы советских ученых В.А. Фабриканта, А.П. Иванова, С.Г. Раутиана и И.И. Собельмана.

2. Несмотря на то, что концепция трехуровневой генерации с использованием в качестве активной среды растворов ароматических соединений, явилась тупиковой ветвью исследований, она привлекла внимание научного сообщества к изучению истинного механизма лазерной генерации на растворах органических соединений.

3. Открытие лазеров на органических соединениях было сделано практически одновременно и независимо тремя группами ученых: П.П. Сорокиным и Дж. Лэнкардом, для которых оно явилось есте-

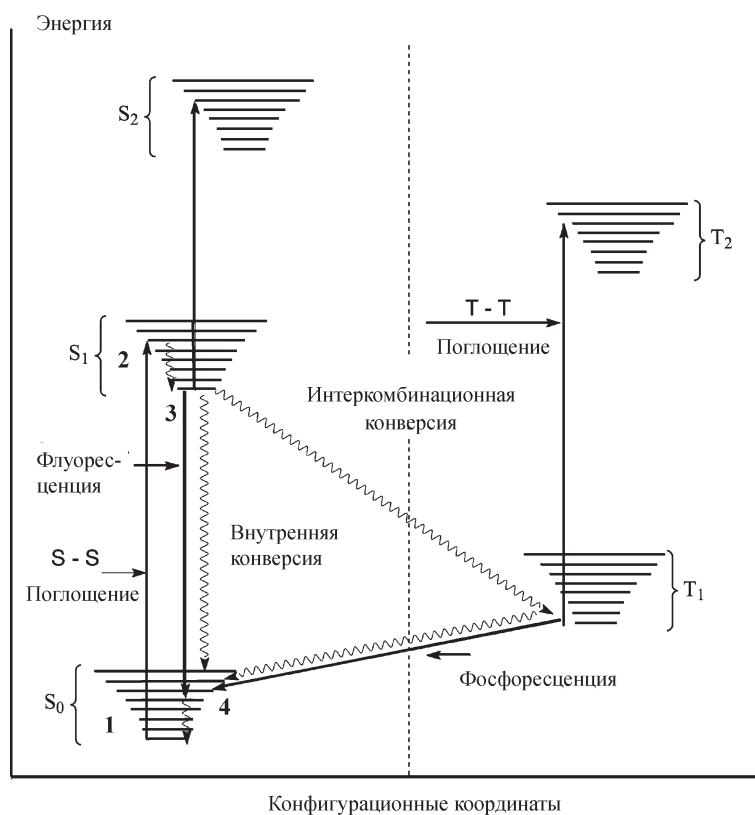


Рис. 3. Схема энергетических уровней молекулы красителя [57]

ственным продолжением экспериментальной работы, последовательно проводимой ими в данной области на протяжении ряда лет; Ф.П. Шефером и В. Шмидтом; их открытие носило спонтанный характер, в процессе интерпретации экспериментальных данных, полученных в большей степени за счет ряда благоприятно совпавших условий, – конструктивных особенностей прибора, большого

квантового выхода флуоресценции исследуемого красителя и др.; группой советских ученых под руководством Б.И. Степанова; их подход заключался в создании фундаментальной квантово-механической теории процессов в возбужденном состоянии для сложных молекул, позволившей теоретически предсказать результат будущего эксперимента.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крюков П. Г. // Квантовая электроника. 2001. **31**. С. 95.
2. Вавилов С. И. // Известия физического института при Московском научном институте. 1920. **1**. С. 92.
3. Wawilow S. J., Lewschin W. L. // Zeitschrift fur Physik. 1926. **35**. P. 920.
4. Lewis G., Magel T., Lipkin D. // J. Am. Chem. Soc. 1941. **33**. P. 3005.
5. Lewis G., Magel T., Lipkin D. // J. Am. Chem. Soc. 1944. **66**. P. 1579.
6. Биберман Л. М. // Успехи физических наук. 1967. **93**. № 4. С. 756.
7. Фабрикант В. А. // Успехи физических наук. 1975. **117**. № 9. С. 165.
8. Памяти В. А. Фабриканта. // Успехи физических наук. 1991. **161**. № 6. С. 215.
9. Sanders J. H., Taylor M. J., Webb C. E. // Nature. 1962. **193**. P. 767.
10. Иванов А.П. // Оптика и спектроскопия. 1960. **8**. С. 352.
11. Раутиан С.Г., Собельман И.И. // Оптика и спектроскопия. 1961. **10**. С. 65.
12. Brock E.G., Czavinsky P., Hormats E., Nedderman H.C., Stripe D, Unterleitner F. // J. Chem. Phys. 1961. **35**. P. 759.
13. Броуде В. Л., Машкевич В. С., Прихотько А. Ф., Прокопюк П. Ф., Соскин М. С. // Физика твердого тела. 1962. **4**. С. 2976.
14. Ратнер А. М. // Журнал технической физики. 1964. **34**. С. 115.
15. Рубинов А. Н., Иванов А. П. // Оптика и спектроскопия. 1964. **17**. С. 753.
16. Рубинов А. Н. / Дис. ... канд. физ.-матем. наук. Минск, 1965.
17. Степанов Б. И., Рубинов А. Н. // Журнал прикладной спектроскопии. 1966. **4**. С. 222.

18. Рубинов А. Н., Степанов Б. И. // Оптика и спектроскопия. 1967. **22**. С. 605.
19. Методы расчета оптических квантовых генераторов / Под ред. Б. И. Степанова. Минск, 1966.
20. Моранц Д., Уайт Б., Райт А. / Сб. Лазеры. М., 1963. С. 170.
21. Morantz D. J., White B. G., Wright A. J. C. // J. Chem. Phys. 1962. **37**. P. 2041.
22. Morantz D. J. / Optical maser action in organic species in amorphous media. Optical Masers. N.Y., 1963. P. 491.
23. Lempicki A., Samelson H. // Appl. Phys. Lett. 1963. **2**. P. 159.
24. Wilkinson F., Smith E. B. // Nature. 1963. **199**. P. 691.
25. Stockman D. L., Mallory W. R., Tittel E. K. // Proc. IEEE. 1964. **52**. P. 318.
26. Sorokin P. P., Lankard J.R. // IBM J. Res. Dev. 1966. **10**. P. 162.
27. Schäfer F. P., Schmidt W., Volze J. // Appl. Phys. Lett. 1966. **9**. P. 306.
28. Степанов Б. И., Рубинов А.Н., Мостовников В.А. // Журн. прикл. спектр. 1967. **6**. С. 300.
29. Sorokin P. P., Lankard J. R. // IBM J. Res. Dev. 1967. **11**. P. 148.
30. Sorokin P.P., Lankard J.R., Moruzzi V.L., Hammond E.C. // J. Chem. Phys. 1968. **48**. P. 4726.
31. Schäfer F. P., Schmidt W., Marth K. // Phys. Lett. A. 1967. **24**. P. 280.
32. Степанов Б. И., Рубинов А.Н., Мостовников В.А. // Письма в ЖЭТФ. 1967. **5**. С. 144.
33. Рубинов А.Н., Мостовников В.А. // Журнал прикладной спектроскопии. 1967. **7**. С. 327.
34. Степанов Б. И., Рубинов А.Н. // Журнал прикладной спектроскопии. 1967. **7**. С. 507.
35. Spaeth M. L., Bortfeld D. P. // Appl. Phys. Lett. 1966. **9**. P. 179.
36. McFarland B. B. // Appl. Phys. Lett. 1967. **10**. P. 208.
37. Maiman T. H. // Nature. 1960. **187**. P. 493.
38. Sorokin P. P., Stevenson M. J. // Phys. Rev. Lett. 1960. **5**. P. 557.
39. Sorokin P. P., Stevenson M. J. // IBM J. Res. Dev. 1961. **5**. P. 56.
40. Mergerian D., Marckham J. / Report in Advances of Quantum Electronics. N.Y.;L. 1967. P. 267.
41. Sorokin P. P., Luzzi J. J., Lankard J. R., Pettit G. D. // IBM J. Res. Dev. 1964. **8**. P. 182.
42. Sorokin P. P., Lankard J. R. // IBM J. Res. Dev. 1966. **10**. P. 401.
43. Sorokin P. P., Lankard J. R. // IBM J. Res. Dev. 1967. **11**. P. 130.
44. Зарубин П. В. // Квантовая электроника. 2002. **32**. С. 1048.
45. Sorokin P. P. // IBM J. Res. Dev. 1979. **23**. P. 476.
46. McClung F. J., Hellwarth R. W. // Proc. IRE. 1963. **51**. P. 46.
47. Soffer B. H., Hoskins R. H. // Nature. 1964. **204**. P. 276.
48. Лебедев О. Л., Гаврилов В. Н., Грязнов Ю. М., Гас-тов А. А. // Письма в ЖЭТФ. 1965. **1**. № 2. С. 14.
49. Мальшиев В. И., Маркин А. С., Петров В. С. // Письма в ЖЭТФ. 1965. **1**. № 3. С. 49.
50. Kafalas P., Masters J. I., Murray E. M. E. // J. Appl. Phys. 1964. **35**. P. 2349.
51. Potenza G., Sona A. // Nuovo Cimento. 1965. **38**. P. 1438.
52. Arecchi F. T., Degiorgio V., Sona A. // Nuovo Cimento. 1965. **38**. P. 1096.
53. Gires F., Combaud F. // Journal de Physique. 1965. **26**. P. 325.
54. Drexhaage K. H., Mueller-Westerhoff U. T. // German Patent № 2,147,562. 1972.
55. Степанов Б. И. Методы расчета оптических квантовых генераторов на красителях при монохроматическом возбуждении. Минск, 1968.
56. Симонов А. П. / Дис. ... докт. физ.-матем. наук. М., 1975.
57. Денисов Л. К., Ужинов Б. М. // Химия гетероциклических соединений. 1980. **6**. С. 723.

Поступила в редакцию 15.04.2010

## THE HISTORY OF DYE LASERS DEVELOPMENT.

### I. THE INVENTION OF DYE LASERS

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

(Division of Physical Chemistry, Division of Chemical Kinetics)

**A history of dye lasers invention has been considered. The theoretical works, which became a basis for dye laser invention, have been analyzed. Three different research groups, which simultaneously and independently discovered laser effect of organic compounds, have been defined. Finally, brief introduction in contemporary dye laser theory has been presented.**

**Key words:** *history of chemistry, discovery, dye, dye laser, inversion of population, negative absorption.*

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