

## ЧЕТЫРЕХФОТОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

*В.Л.Богданов, С.В.Куля, Б.С.Непорент,  
А.Г.Спиро*

Измерена дисперсия кубической нелинейной восприимчивости возбужденных молекул 1,4-дифенилбутадиена. Из сопоставления результатов измерений с модельными расчетами определены каналы и времена сверхбыстрых релаксаций для высоковозбужденных электронных состояний.

Для исследования релаксаций и скрытой структуры спектров поглощения переходов между основным ( $S_0$ ) и нижним возбужденным ( $S_1^*$ ) электронными состояниями в органических молекулах широко используется<sup>1–4</sup> предложенный в<sup>5,6</sup> метод четырехфотонной спектроскопии, основанный на измерениях дисперсии нелинейной кубической восприимчивости ( $\chi^{(3)}$ ). В настоящей работе метод<sup>5,6</sup> реализован для переходов между двумя возбужденными электронными состояниями больших молекул, что позволило получить данные о каналах и временах релаксаций высоковозбужденных ( $S_n^*, n > 1$ )-состояний. Использование с этой целью других методов, в том числе и с применением ультракоротких импульсов, затруднено вследствие быстрой безызлучательной дезактивации  $S_n^*$  (оценка по квантовому выходу  $S_n^* \rightarrow S_0$  люминесценции<sup>7,8</sup> дает  $10^{12}–10^{14}$  с<sup>-1</sup>).

Эксперименты проводились с растворами 1,4-дифенилбутадиена в циклогексане при комнатной температуре. Дисперсия  $\chi^{(3)}$  измерялась в полосе поглощения  $S_1^* \rightarrow S_n^*$ , имеющей максимум около  $\nu_m \approx 15100$  см<sup>-1</sup> и полуширину  $V \approx 2100$  см<sup>-1</sup><sup>9</sup>. Состояние  $S_1^*$  заселялось импульсами излучения третьей гармоники наносекундного АИГ: Nd<sup>3+</sup>-лазера с частотой  $\nu_e \approx \approx 28200$  см<sup>-1</sup>, резонансной полосе перехода  $S_0 \rightarrow S_1^*$ . Четырехфотонное рассеяние возбужденными молекулами регистрировалось на частоте  $\nu_c = 2\nu_1 - \nu_2$ , где  $\nu_1$  и  $\nu_2$  – частоты генерации двух узкополосных (ширина линии генерации  $\lesssim 0,3$  см<sup>-1</sup>) лазеров на красителях снакачкой импульсами второй гармоники того же АИГ: Nd<sup>3+</sup>-лазера (рис. 1). Измерялась зависимость интенсивности сигнала рассеяния ( $I_c$ ) от расстройки частот  $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2$  при  $\nu_1 \approx \approx 16000$  см<sup>-1</sup> и варьировании  $\nu_2$  в интервале 15000–17000 см<sup>-1</sup>. Величина  $I_c$  при  $\Delta\nu \approx 1$  см<sup>-1</sup> в  $\sim 10^5$  раз превышала интенсивность "шумового" сигнала, регистрируемого в отсутствие излучения  $\nu_e$ , что позволило исключить вклад в  $I_c$  рассеяния невозбужденными молекулами.

Результаты измерений в виде зависимостей  $\lg |\chi^{(3)}|$  от  $\lg |\Delta\nu|$  ( $|\chi^{(3)}| \sim \sqrt{I_c}$ ) показаны на рис. 2. Подобие кривых рис. 2, соответствующих параллельной (1) и ортогональной (3) поляризациям излучений  $\nu_1$  и  $\nu_2$ , указывает на отсутствие вклада процессов типа рассеяния Мандельштама–Бриллюэна в частотную зависимость  $\chi^{(3)}$ <sup>10</sup>. Линейный участок зависимостей ( $\lg |\chi^{(3)}| \sim -\lg |\Delta\nu|$ ), наблюдающийся уже при  $|\Delta\nu| \gtrsim 1,5$  см<sup>-1</sup>, свидетельствует о существовании "медленной", пикосекундной стадии энергетической релаксации на состояния  $S_n^*$  в состояние  $S_1^*$ <sup>5,6</sup>. В области расстроек  $10$  см<sup>-1</sup>  $\lesssim |\Delta\nu| \lesssim 100$  см<sup>-1</sup> рассматриваемые кривые становятся более пологими. Эта особенность может быть обусловлена реализацией трехуровневой схемы переходов (рис. 1), а также значительным неоднородным уширением полосы поглощения  $S_1^* \rightarrow S_n^*$ <sup>2</sup>. Наконец асимметрия зависимостей  $|\chi^{(3)}|$  по отношению к знаку  $\Delta\nu$  (ср. кривые 1 и 2 рис. 2) связана, по-видимому, с искажением формы дисперсионных кривых "нерезонансным" фоном, дающим основной вклад при больших расстройках в виде "недиспергирующего" пьедестала и определяемым  $\chi_{NR}^{(3)}$ .

Для выяснения каналов и времен релаксаций из состояния  $S_n^*$  были выполнены модельные расчеты и их сопоставление с измеренными зависимостями. Расчеты проведены в 3-х ( $S_n^*, S_k^*, S_1^*$ ) и 2-х ( $S_n^*, S_1^*$ ) уровневых схем при неоднородном уширении полосы  $S_1^* \rightarrow S_n^*$  с учетом спектральной диффузии со скоростью  $T_3^{-1}$ , а также для трехуровневой схемы при однород-

ном уширении полосы  $S_1^* \rightarrow S_n^*$ . Лучшее соответствие форм измеренных и рассчитанных кривых получено для трехуровневой схемы при описании дисперсии  $|\chi^{(3)}|$  выражением<sup>2,6</sup>:

$$|\chi^{(3)}| = \left| \left[ \frac{iK}{(1+i\Delta T'_n)(1+i\Delta T_2)} + \frac{M}{(1+i\Delta T'_n)(1+i\Delta T_n)} \right] \left[ 1 + \frac{T_{k_1}}{2T_{nk}(1+i\Delta T_{k_1})} \right] + \chi_{NR}^{(3)} \right| \quad (1)$$

$$\frac{M}{K} = \frac{2T_n(J/\pi + i)}{\Omega T_2 T_3}$$

$$J = \frac{\omega_m - \omega_c}{\Omega} \left[ \frac{\pi}{2} + \operatorname{tg}^{-1} \left( \frac{\omega_m}{\Omega} \right) \right] + \frac{1}{2} \ln \left[ \frac{\omega_m^2 + \Omega^2}{\omega_c^3} \right],$$

где  $\omega_j = 2\pi c\nu_j$ , ( $j = 1, 2, m, c$ );  $\Delta = \omega_2 - \omega_1$ ;  $\Omega = 2\pi cV$ ;  $K$  – множитель, независящий от  $\Delta$ ;  $T_n^{-1} = T_{n1}^{-1} + T_{nk}^{-1}$ ;  $(T_n')^{-1} = T_n^{-1} + T_3^{-1}$ ;  $T_2^{-1} = (2T_n)^{-1} + (T_2')^{-1}$ ;  $T_2'$  – время дефазировки перехода  $S_1^* \rightarrow S_n^*$ ;  $T_{n1}$ ,  $T_{nk}$  и  $T_{k_1}$  – времена энергетической релаксации между состояниями  $S_n^*$ ,  $S_k^*$  и  $S_1^*$ .

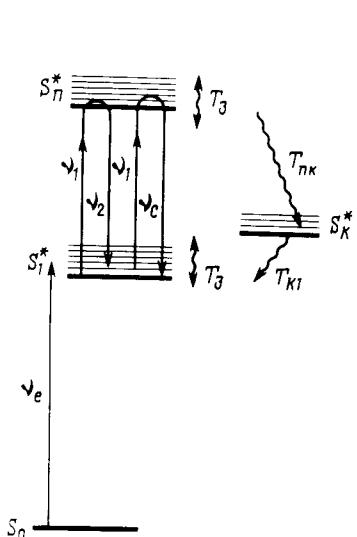


Рис.1

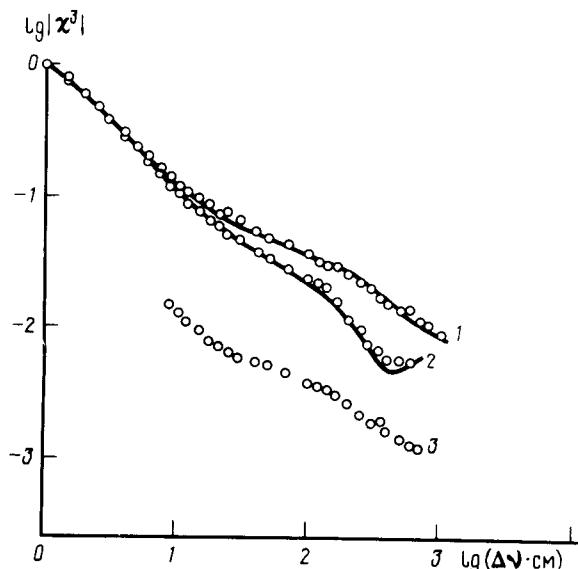


Рис.2

Рис. 1. Схема уровней и переходов

Рис. 2: Дисперсия  $|\chi^{(3)}|$ : 1, 3 –  $\Delta\nu > 0$ ; 2 –  $\Delta\nu < 0$ . Точки – эксперимент, кривые – расчет. Поляризации возбуждающих излучений  $\nu_1$  и  $\nu_2$  взаимнопараллельны – 1, 2; ортогональны – 3

Аппроксимация кривых рис. 2 по формулам (1) была проведена методом наименьших квадратов при вещественном значении  $\chi_{NR}^{(3)} = -0,0085 |\chi^{(3)}(\Delta\nu = 1 \text{ см}^{-1})|$ , определенным по экспериментальным величинам  $|\chi^{(3)}|$  при крайних расстройках ( $\Delta\nu \geq 800 \text{ см}^{-1}$ ). Полученные времена релаксаций:  $T_n \approx 90$ ,  $T_{nk} \approx 100$ ,  $T_2 \approx T_3 \approx 20 \text{ фс}$ ,  $T_{k_1} \approx 9 \text{ пс}$  позволяют сделать выводы о неоднородном уширении полосы поглощения перехода  $S_1^* \rightarrow S_n^*$  ( $T_2^{-1}/\Omega \approx 0,13$ ), а также о существовании "узкого горла" – долгоживущего состояния  $S_k^*$ , через которое преимущественно заселяется состояние  $S_1^*$  при безызлучательных переходах из состояния  $S_n^*$  ( $T_n$  близко к  $T_{nk}$ ). Необычно большая для высоковозбужденных состояний длительность  $T_{k_1}$  была подтверждена независимым экспериментом, в котором наблюдалось просветление полосы

поглощения  $S_1^* \rightarrow S_n^*$  при облучении возбужденных молекул излучением на частоте 16200 см<sup>-1</sup> с плотностью мощности  $\approx 100$  МВт/см<sup>2</sup>.

Сопоставляя наши данные с результатами квантовохимических расчетов<sup>9</sup> и измерений наведенного поглощения в молекулах 1,4-дифенилбутадиена<sup>11</sup>, можно предположить, что состояния  $S_1^*$ ,  $S_k^*$  и  $S_n^*$  имеют симметрию  ${}^1B_u$ ,  ${}^1A_g$  и  ${}^1A_g$ , соответственно. В этом случае времена  $T_{nk}$  и  $T_{k1}$ , полученные здесь по измерению дисперсии  $\chi^{(3)}$  в полосе разрешенного оптического перехода  ${}^1B_u \rightarrow {}^1A_g (S_1^* \rightarrow S_n^*)$  возбужденных молекул, относятся к безызлучательным переходам  ${}^1A_g (S_n^*) \rightsquigarrow {}^1A_g (S_k^*) \rightsquigarrow {}^1B_u (S_1^*)$ .

#### Литература

1. *Yajima T. et al.*, Phys. Rev. A, 1978, **17**, 324.
2. *Souma H. et al.*, J. Chem. Phys., 1982, **76**, 5693.
3. Петникова В.М. и др. Опт. и спектр., 1985, **59**, 288.
4. Непорент Б.С. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, **48**, 367.
5. *Yajima T.* Opt. Comm., 1975, **14**, 378.
6. *Yajima T., Souma H.* Phys. Rev. A, 1978, **17**, 309.
7. Ключков В.П., Богданов В.Л. ЖПС, 1985, **43**, 5.
8. Ермолаев В.Л., Любимцев В.А. Опт. и спектр., 1986, **61**, 511.
9. *Goldbeck R.A. et al.* J. Chem. Phys., 1982, **77**, 3319.
10. Коротеев Н.И., Терновская М.Ф. КЭ, 1982, **9**, 1967.
11. *Rullier C. et al.* Laser Chem., 1985, **5**, 185.

Оptический институт  
им. С.И.Вавилова

Поступила в редакцию  
4 апреля 1990 г.