

## ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗЛИЧИЯ ХАРАКТЕРА УШИРЕНИЯ ПОЛОС В РЕЛАКСАЦИОННЫХ И КОНФИГУРАЦИОННЫХ СПЛОШНЫХ ВИБРОННЫХ СПЕКТРАХ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ МЕТОДОМ ЧЕТЫРЕХФОТОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Б.С.Непорент, С.В.Куля, А.Г.Спиро

Методом четырехфотонной спектроскопии исследовано уширение скрытых электронно-колебательных подполос в сплошных вибронных спектрах молекул трифенилметановых красителей разной сложности. Показано, что вибронные релаксационные спектры уширены однородно, в отличие от неоднородно уширенных конфигурационных.

Обнаруженные в <sup>1</sup> "релаксационные" (название по <sup>2</sup>) сплошные вибронные спектры молекул наиболее сложных (особенно по симметрии ядерного скелета) членов гомологических рядов флуоресцирующих органических соединений, были интерпретированы как следствие крайней неустойчивости, т. е. малой длительности и большой неопределенности энергии достигаемых при оптических переходах франккондоновских состояний. Опыт показал, что ширина всех релаксационных спектров (поглощение и флуоресценция в разных растворах и в парах) определяется единой зависимостью только от средней величины квантов, принимающих участие в переходах, связанных с данной полосой (см. подробнее <sup>3, 4</sup>). Это, очевидно, исключает применимость к релаксационным спектрам борн-опенгеймеровского разделения электронной и колебательной энергии, на основании которого определяются ширина и форма обычных ("конфигурационных" по <sup>2</sup>) сплошных вибронных спектров несколько менее сложных молекул, управляемые значениями факторов Франка – Кондона.

Согласно рассматриваемой здесь интерпретации, сплошные релаксационные вибронные спектры сложных молекул должны быть уширены однородно, а сплошные конфигурационные – неоднородно, имея внутреннюю структуру, определяемую набором перекрывающихся подполос, связанных с отдельными электронно-колебательными переходами. Предлагаемая работа посвящена именно проверке этого различия.

Проверка проведена методом четырехфотонной спектроскопии в варианте трехволнового взаимодействия, предложенного в <sup>5</sup>. Метод основан на том, что при бигармонической накачке объекта волнами  $J_1(\nu_1)$  и  $J_2(\nu_2)$  исследуется зависимость от расстройки  $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2$  интенсивности  $J_c(\nu_c)$  когерентно рассеянной волны  $\nu_c = \nu_1 + \Delta\nu$ , пропорциональной квадрату модуля кубической нелинейности восприимчивости  $|\chi^{(3)}|^2$ . Если частоты  $\nu_1$  и  $\nu_2$  находятся в пределах ширины  $\delta\nu$  однородно-уширенного элемента сплошного спектра, т. е. если  $\Delta\nu < \delta\nu$ , то  $\lg |\chi^{(3)}| \sim -\lg(\Delta\nu)$  (1). Если же  $\Delta\nu > \delta\nu$ , т. е. одна из волн накачки выходит за пределы элемента  $\delta\nu$ , то  $\lg |\chi^{(3)}| \sim -2\lg(\Delta\nu)$  (2). Очевидно  $\delta\nu = (\Delta\nu_c)$ , где  $(\Delta\nu_c)$  – расстройка при которой закономерность (1) переходит в (2). Выражения (1) и (2) получены в <sup>5</sup> для группы перекрывающихся лоренцевых резонансов, относящихся к двухуровневым системам. Для более адекватной модели сложной молекулы в <sup>6</sup> развита немарковская теория, которая позволяет находить из данных эксперимента значения параметра затухания корреляционной функции колебательного возмущения электронного перехода, и, в частности, параметра  $q'$ , характеризующего затухание низкочастотного вклада в эту функцию.

Как и в <sup>7</sup> источником бигармонического возбуждения служили накачиваемые 2-й гармоникой лазерной системы на АИГ:  $\text{Nd}^{3+}$  два перестраиваемые лазера на красителях (ширина спектра генерации  $\sim 0,3 \text{ см}^{-1}$ ). Частота первого ( $\nu_1$ ) выбиралась неизменной, второго ( $\nu_2$ ) – перестраивалась. Толщина кюветы с раствором составляла  $\sim 0,1 \text{ мм}$ , пропускание света для частоты  $\nu_1 - T \approx 15\%$ . Угол между пучками  $\nu_1$  и  $\nu_2$  составлял  $\sim 1^\circ$ , их плотность мощности не превышала  $10 \text{ МВт/см}^2$ .

В качестве объектов исследования были избраны растворы трифенилметановых красителей: малахитовый зеленый (I), спектры которого отнесены в <sup>2</sup> к конфигурационным и его аналог по строению молекулы и спектров — бриллиантовый зеленый (II), а также ночной голубой (III), спектры которого отнесены в <sup>2</sup> к релаксационным и его аналог — метиловый голубой (IV). На рис. 1 показаны структурные формулы молекул и их вибронные спектры (молекула III по <sup>8</sup>), а также положения частот  $\nu_1$  (вертикальные стрелки) и области перестройки частоты  $\nu_2$  (горизонтальные стрелки).

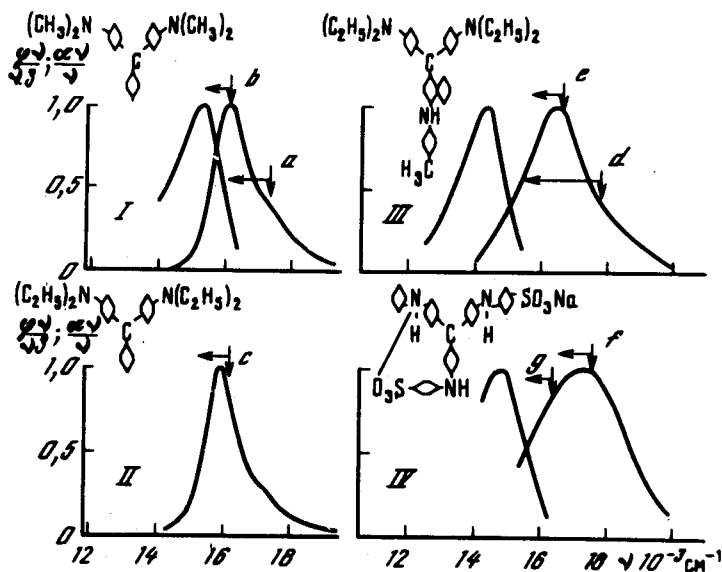


Рис. 1. Структурные формулы, вибронные спектры и положения частот  $\nu_1$  и  $\nu_2$  для исследованных растворов I, II, III и IV

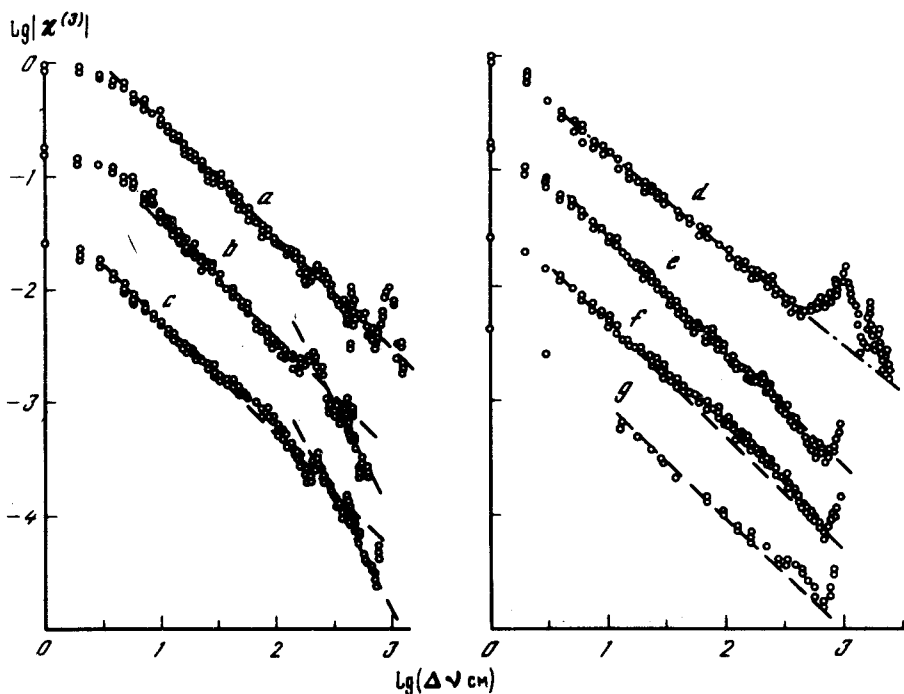


Рис. 2. Зависимости относительных значений  $|\chi^{(3)}|$  от расстройки  $\Delta\nu$  для систем a-f рис. 1.  $\circ$  — эксперимент, --- и -.-.- — интерполяционные прямые

Результаты измерений — кривые  $\lg |\chi^{(3)}| = f[\lg(\Delta\nu)]$ , приведены на рис. 2. Обратим здесь внимание, что структура, проявляющаяся на кривых  $\lg |\chi^{(3)}|$  в области частот собственных колебаний молекул связана со спектрами АСКР и исключена графической интерполяцией. Тем не менее результаты приводят к однозначным выводам по изучаемому вопросу.

В случае конфигурационных спектров I и II и при положении  $\nu_1$  около максимума спектра поглощения, т. е. несколько выше частоты перехода  $0 \rightarrow 0$ , кривые  $\lg |\chi^{(3)}|$  испытывают излом около  $\Delta\nu \approx 270 \text{ см}^{-1}$  и  $\Delta\nu \approx 290 \text{ см}^{-1}$  с переходом от наклона  $\text{tg} \varphi \approx -1$  к наклону  $\text{tg} \varphi \approx -2$ . В рамках теории<sup>5</sup> это означает, что ширина резонанса чисто электронного перехода  $\nu \rightarrow \nu^* = 0 \rightarrow 0$  в этом случае составляет  $\delta\nu \approx 270 \text{ см}^{-1}$  для молекулы (1) и  $\delta\nu \approx 290 \text{ см}^{-1}$  для молекулы (2). Расчет по теории<sup>6</sup> приводит к значениям параметра затухания  $q' \approx 100 \text{ см}^{-1}$  и  $q' \approx 180 \text{ см}^{-1}$  для молекул (1) и (2) соответственно (см.<sup>7</sup>). Для молекулы (1) была измерена также кривая  $\lg |\chi^{(3)}|$  при частоте  $\nu_1$ , соответствующей переходу  $\nu \rightarrow \nu^* = 0 \rightarrow 1$ . До значений  $\Delta\nu = 1000 \text{ см}^{-1}$  интерполяционная прямая не испытывает излома, т. е. в этом случае значение  $\delta\nu > 1000 \text{ см}^{-1}$ , что согласуется с существующими представлениями об уширении полос переходов  $\nu \rightarrow \nu^* = 0 \rightarrow n^*$  при возрастании  $n^*$  (см. напр.<sup>1</sup>).

Для молекул III и IV, характеризующихся релаксационными спектрами получены совершенно другие результаты. Независимо от положения возбуждающей частоты  $\nu_1$  — около максимума полосы поглощения или на ее краях — кривые  $\lg |\chi^{(3)}|$  не испытывают никакого излома, продолжаясь с постоянным наклоном  $\text{tg} \varphi \sim -1$  до предельно достигнутых значений  $\Delta\nu \approx 2500 \text{ см}^{-1}$  близких к полной ширине вибронной полосы. Это свидетельствует в полном согласии с<sup>1</sup> и<sup>2</sup>, что релаксационные спектры молекул III и IV уширены однородно.

#### Литература

1. Непорент Б.С. ЖТФ, 1951, 21, 172.
2. Непорент Б.С. ЖФХ, 1956, 30, 1048.
3. Непорент Б.С. Опт. и спектр., 1972, 32, 38; 1972, 32, 670.
4. Neporent B.S. Pure Appl. Chem., 1974, 37, 111.
5. Jajima T. Opt. Comm., 1975, 14, 378.
6. Файнберг Б.Д., Мякишева И.Н., КЭ, 1987, 14, 2509.
7. Файнберг Б.Д., Мякишева И.Н., Спиро А.Г., Куля С.В. Тезисы докладов V Международного симпозиума "Сверхбыстрые процессы в спектроскопии", Вильнюс, 1987, 223.
8. Феофилов П.П., Фаерман И.Г. ДАН СССР, 1952, 87, 931.

Поступила в редакцию

21 июля 1988 г.