

## НАБЛЮДЕНИЕ "ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО" АНАЛОГА ГИГАНТСКОГО КР

А.В.Баранов, Н.М.Беляевская, И.И.Бойко

При исследовании резонансного КР молекулой, имеющей два изолированных хромофора, обнаружено, что рассеяние на колебаниях одного хромофора усиливается при возбуждении КР в полосе поглощения другого. Эффект интерпретирован в терминах электромагнитного механизма гигантского КР.

Известно, что необходимым условием возрастания интенсивности КР в электромагнитном механизме гигантского КР (ГКР) является близость непоглощающей молекулы-рассеивателя к осциллятору с большим дипольным моментом, в полосе поглощения которого происходит возбуждение спектров. В большинстве случаев роль осциллятора играют локальные плазмоны ультрадисперсных металлических образований, однако осциллятор может иметь и любую другую природу. В <sup>1</sup> показано, что к возрастанию интенсивности КР приводит любое взаимодействие между рассеивателем и осциллятором, характеризуемое оператором самого общего вида, а в <sup>2</sup> сделаны соответствующие оценки для оператора диполь-дипольного взаимодействия и высказано предположение о возможности наблюдения эффекта усиления интенсивности КР на колебаниях молекулы или части макромолекулы, образующих ассоциат с молекулой-зондом, имеющей большой дипольный момент перехода.

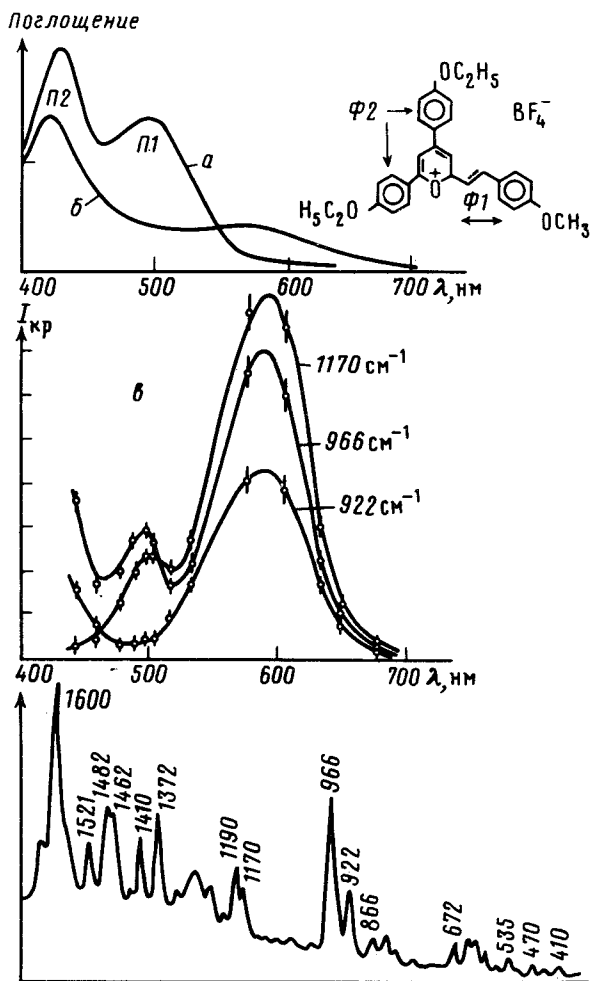
Данное сообщение посвящено результатам эксперимента, которые можно интерпретировать как первое наблюдение такого внутримолекулярного аналога гигантского КР.

Исследовались спектры возбуждения (СВ) КР молекулами пирилиевого красителя, адсорбированного для тушения люминесценции на частицах серебра в гидрозолье, в области 441,6–676,5 нм. Особенностью молекулы (рисунок, вставка) является сосуществование двух слабозаимодействующих подсистем энергетических термов, связанных с  $\pi-\pi^*$  электронными переходами, локализованными на разных ( $\Phi 1$  и  $\Phi 2$ ) фрагментах молекулы <sup>3,4</sup>; положение соответствующих длинноволновых полос поглощения водного раствора красителя ( $\Pi 1$  и  $\Pi 2$ ) показано на рис., кривая *a*. Дипольные моменты переходов достаточно велики (экстинкции полос  $\sim 4 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$ ), ориентированы под углом  $62-90^\circ$  друг к другу, причем момент, соответствующий  $\Pi 2$ , лежит в плоскости рисунка, а второй – под углом к ней <sup>4</sup>. Между подсистемами имеет место взаимодействие, приводящее к безызлучательной передаче энергии от  $\Phi 2$  к  $\Phi 1$  <sup>3</sup>.

Спектры КР возбуждались излучениями лазеров на  $\text{Ar}^{+2}$ ,  $\text{Kr}^{+2}$ ,  $\text{He}-\text{Cd}^+$ ,  $\text{He}-\text{Ne}$ , второй гармоники ИАГ-лазера и лазера на красителе (родамин 6Ж) мощностью 30–50 мВт, регистрировались под  $90^\circ$  спектральным прибором ДФС-24. Исследуемый раствор "золь + краситель" (полоса поглощения на рис., кривая *b*) разбавлен до оптической плотности  $\sim 0,2$  при 420 нм для уменьшения влияния поглощения на результаты измерений. СВ получены при сравнении с внешним эталоном – линиями КР ацетона  $787$  и  $1707 \text{ см}^{-1}$ .

Спектр КР красителя при возбуждении излучением 441,6 нм приведен на рис. *г*. СВ построены для всех одиночных и легко разрешимых линий КР. На рис. *в* приведены примеры типичных СВ. Обнаружены следующие спектральные особенности: 1. СВ всех линий содержат полосу с максимумом (585 нм), соответствующую профилю возбуждения локальных плазмонов в агрегированных частицах серебра. 2. Наблюдаются две группы линий КР, для СВ которых характерен еще один максимум, соответствующий либо  $\Pi 1$ , либо  $\Pi 2$  (линии 922 и  $1170 \text{ см}^{-1}$  на рис. *в*). 3. Несколько линий ( $410, 470, 966$  и  $1602 \text{ см}^{-1}$ ) имеют СВ, в которых сосуществуют оба максимума, отвечающие  $\Pi 1$  и  $\Pi 2$ .

Происхождение первых двух типов СВ легко объяснимо в рамках известных моделей. Плазмонная природа общего для всех СВ максимума подтверждается, в частности, его сдвигом в красную область спектра одновременно с аналогичным сдвигом длинноволнового плеча полосы поглощения раствора "золь + краситель" при добавлении коагулянта. Второй тип СВ соответствует данным<sup>3,4</sup> об электронной структуре исследуемой молекулы. Что касается третьего типа СВ, то нужно заметить следующее. По крайней мере одна линия —  $966\text{ см}^{-1}$  (неплоское, деформационное колебание пирилия, № 5 по Вильсону<sup>5</sup>), которую можно приписать колебанию, принадлежащему одному из фрагментов молекулы ( $\Phi 2$ ), усиливается в полосе поглощения другого ( $\Phi 1$ ). По нашему мнению за это ответственен эффект, о котором шла речь в начале заметки. Для трех других линий с аналогичным типом СВ в принципе не исключена тривиальная интерпретация — случайное совпадение или близость частот колебаний в разных фрагментах, приводящее к слиянию соответствующих полос в спектре КР. Результаты проведенного нами сравнительного анализа спектров ГКР пяти пирилиевых красителей, отличающихся радикалами в положениях 2, 4, 6 пирилиевого кольца, среди которых был и отличающийся от исследованного лишь радикалом  $\text{CH}_3$  в положении 6, подтверждают отнесение линии  $966\text{ см}^{-1}$  фрагменту  $\Phi 2$ , но не дают однозначного ответа на вопрос о принадлежности остальных трех линий.



*a* — Спектр поглощения водного раствора красителя, П1 и П2 соответствуют переходам в  $\Phi 1$  и  $\Phi 2$ ; *б* — спектр поглощения раствора "золь + краситель"; *в* — СВ линий КР с частотами 922, 966 и 1170  $\text{см}^{-1}$ ; *г* — спектр ГКР красителя, возбуждение 441,6 нм, указаны частоты линий, для которых построены СВ. Вставка — структурная формула красителя,  $\Phi 1$  и  $\Phi 2$  — фрагменты молекулы

Отсутствие аналогичного максимума в СВ других линий КР, приписываемых  $\Phi 2$ , может быть связано с недостаточной точностью определения СВ и (или) с невыгодной ориентацией колебания относительно дипольного момента перехода П1<sup>6</sup>. Оценка соответствующего ко-

эфициента усиления (в предположении гауссовой формы полос поглощения <sup>4</sup> и полного соответствия им СВ) дала величину  $\sim 30$  в максимуме П1. В заключение заметим, что подходящими объектами дальнейшего изучения описанного эффекта могут оказаться некоторые несимметричные бисцианины и дисазокрасители <sup>7</sup>.

Авторы благодарят Т.К.Разумову и Я.С.Бобовича за полезные обсуждения.

#### Литература

1. Tobias I. J. Chem. Phys., 1981, 75, 5210.
2. Блок В.Р. ДАН СССР, 1981, 261, 1107.
3. Бойко И.И., Бойко Т.Н., Бонч-Бруевич А.М. и др. Опт. и спектр., 1985, 58, 56.
4. Калитиевская Е.Н., Разумова Т.К. Опт. и спектр., 1988, 64, 1277.
5. Stanoiu I.I., Paraschiv M. et al. Spectrochim. Acta A, 1972, 28, 100.
6. Creighton J.A. Surf. Sci., 1983, 124, 209.
7. Киприанов А.И. Успехи химии, 1971, 41, 1283.

Поступила в редакцию  
27 марта 1989 г.

---