

ВИБРОННАЯ СТРУКТУРА В СПЕКТРАХ ДВУХФОТОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

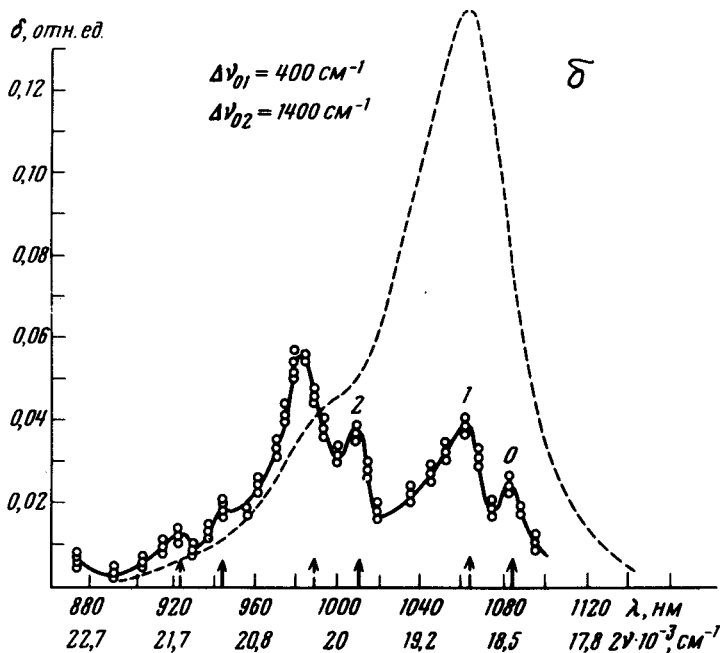
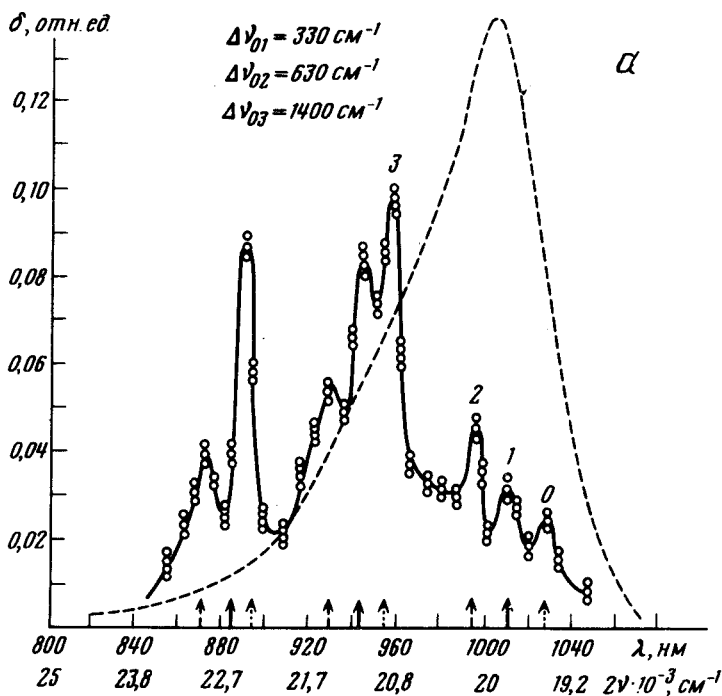
Т.Н.Смирнова, Е.А.Тихонов, М.Т.Шпак

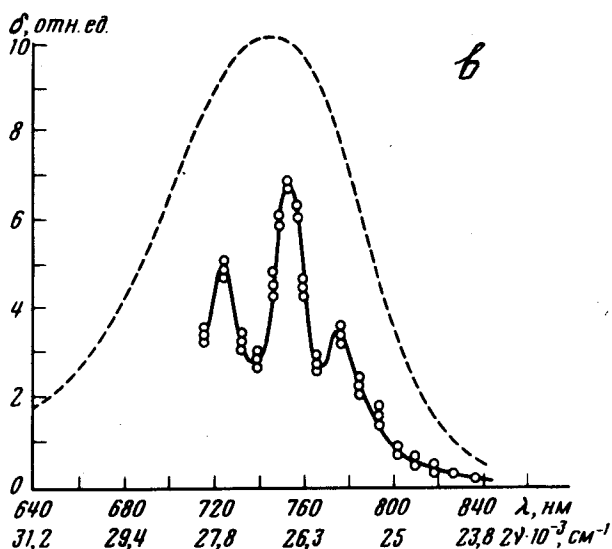
Впервые зарегистрирована вибронная структура в спектрах двухфотонного поглощения (ДФП) растворов молекул органических красителей при комнатной температуре. Сделан вывод, что появление структуры в спектрах ДФП при отсутствии таковой в спектрах однофотонного поглощения, связано с преимущественным возбуждением при ДФП некоторых несимметричных молекулярных колебаний.

Большинство изученных к настоящему времени спектров двухфотонного поглощения (ДФП) существенно отличаются от соответствующих спектров однофотонного поглощения (ОФП), как для centrosymmetric, так и для неcentrosymmetric молекул [1, 2].

Отличие спектров ДФП от спектров ОФП для молекул органических красителей отмечалось нами ранее [3]. Дальнейшее повышение разрешающей способности измерений позволило наблюдать структуру в спектрах ДФП ряда известных ксантеновых, кумариновых и полиметиновых красителей при 300 К. Для получения спектров ДФП использовался перестраиваемый в диапазоне 710 – 1100 нм лазер на красителях "Колорит" (разработка ИФ АН УССР), возбуждаемый рубиновым лазером ОГМ-20. Излучение лазера линейно поляризовано, ширина линии генерации не превышала 0,5 нм. Двухфотонное поглощение измерялось путем регистрации интенсивности флуоресценции в спектральной полосе шириной 400 см^{-1} скоростным фотоумножителем и осциллографом с общим разрешением 5 нсек. На рис. 1, а, б, в представлены спектры ДФП и ОФП этанольных растворов родамина 110 (Р 110), родамина 6 G (Р 6 G) и кумарина 47.

Обращает на себя внимание сходство спектров ДФП родаминов Р110 и Р6 G, имеющих незначительное различие в структуре молекул. Это позволяет предположить, что наблюдаемая структура ДФП обусловлена электронно-колебательными переходами, характерными для данных молекул.





Самый низкочастотный максимум в спектрах совпадает по частоте с чисто электронным переходом, определяемым из известных спектров ОФП и флуоресценции. Следующие максимумы смещены на частоты 330 , 630 и 1400 см^{-1} для Р110; 400 и $1400 \text{ см}^{-1} (\pm 25 \text{ см}^{-1})$ для Р6С. Более высокочастотные максимумы в спектрах ДФП трактуются как члены прогрессий $1400 + \nu_{01}$, ν_{02} и $2 \times 1400 + \nu_{01}$, ν_{02} (на рисунках одинаковыми стрелками показаны определенные таким образом частоты колебаний. Видно хорошее совпадение их с наблюдаемыми максимумами в спектре ДФП).

Полученная структура спектров ДФП качественно согласуется с предсказываемой теоретически для запрещенных двухфотонных переходов в centrosymmetric молекулах [4].

Симметрия исследованных молекул красителей Р6С и Р110 описывается группой C_{2v} (*m* 2). Электронные состояния можно отнести к следующим типам симметрии — S_0 к A_1 , S_1 к B_2 , S_2 — предположительно к A_1 , поскольку молекула плоская и переходы симметрии $A_1 \rightarrow B_1$ маловероятны, а $A_1 \rightarrow A_2$ — запрещены.

Теоретико-групповой анализ двухквантовых переходов, проведенный в [5], показал, что для монохроматического излучения, в молекулах симметрии C_{2v} разрешены переходы типа $A_1 \rightarrow A_1$, остальные переходы, и в частности $A_1 \rightarrow B_2$, запрещены. Данный вывод хорошо согласуется с наблюдавшимся ранее [3] существенным возрастанием сечения двухфотонного поглощения в полосе $S_0 \rightarrow S_2$ по сравнению с полосой $S_0 \rightarrow S_1$. Следовательно, двухфотонный электронный переход $S_0 \rightarrow S_1$ является запрещенным и может разрешаться лишь за счет взаимодействия с несимметричными колебаниями, которые меняют симметрию начального или конечного состояния.

Аналогичная ситуация справедлива и для молекул полиметиновых красителей, описываемых группами C_{2v} и D_{2h} . Для кумариновых красителей симметрии C_s (*m*), при поглощении двух квантов равных энергий двухфотонные переходы $A' \rightarrow A''$ запрещены [5], так что наб-

людаемая (рис. 1, в) структура, по-видимому, также обусловлена возбуждением актуальных в ДФП вибронных состояний.

Вывод о том, что в спектрах ДФП исследуемых молекул должны проявляться несимметричные активные в ИК спектрах колебания можно сделать и без привлечения соображений о запретах, вызванных симметрией. Проведенные оценки показывают, что при учете электронно-колебательного взаимодействия сечение ДФП между состояниями $|1\rangle$ и $|2\rangle$ будет определяться слагаемыми вида: $d_{1l} d_{l2} / \omega_{1l} - \omega$, $d_{1l} \chi_{l2} / \omega_{1l} - \omega$ и $d_{12} D / \omega$, входящими в составной матричный элемент (формула 4 - 11 [4]). Первое слагаемое представляет собой произведение дипольных моментов электронных переходов через промежуточное электронное состояние $|l\rangle$. Второе и третье учитывают переходы с возбуждением несимметричных колебаний. Дипольные моменты переходов в молекулах родаминовых красителей имеют следующие величины: $d_{S_0 S_1} \approx 1D$, $d_{S_0 S_2} \approx 0,3D$, дипольный момент ИК переходов $D \lesssim 0,3D$. Угол между $d_{S_0 S_1}$ и $d_{S_0 S_2}$ составляет $60^\circ - 70^\circ$ [6]. Следовательно, при поглощении двух квантов излучения линейной поляризации все три слагаемых становятся соизмеримыми.

Проявление в спектре ДФП несимметричных колебаний подтверждается также ИК спектрами, снятыми в области $400 - 2000 \text{ см}^{-1}$. Действительно, в спектре Р110 наблюдается интенсивная линия 630 см^{-1} , совпадающая с максимумом 630 см^{-1} в спектре ДФП. В ИК спектре Р6'G в области $600 - 700 \text{ см}^{-1}$ наблюдается интенсивная линия 612 см^{-1} находящаяся в пределах широкого пика ДФП с максимумом 400 см^{-1} . В ИК спектрах обоих родаминов наблюдается также ряд линий в окрестности частоты колебания 1400 см^{-1} . Совпадение этой частоты для обоих родаминов, а также хорошее соответствие прогрессий, построенных на основании этого колебания, максимумам в спектрах ДФП позволяет отнести его к полностью симметричному колебанию цепи сопряжения.

Таким образом, проведенный анализ позволяет сделать вывод о том, что в спектрах ДФП исследованных молекул красителей наблюдается вибронная структура, обусловленная возбуждением несимметричных колебаний. Ее разрешение становится возможным вследствие отличия правил отбора для двухквантовых и одноквантовых переходов.

Следует отметить, что наблюдать вибронную структуру в спектрах молекул органических красителей при комнатной температуре до настоящего времени не удавалось. Поэтому спектроскопия ДФП может явиться действенным методом изучения вибронной структуры больших молекул.

Институт физики
Академии наук Украинской ССР

Поступила в редакцию
2 марта 1979 г.

Литература

- [1] S.Kimel, S.Spaiser. Chem. Rev., 77, 437, 1977.
- [2] W.Hample, H.J.Neusser, E.W.Schlag. Chem. Phys. Lett., 46, 406, 1977.
- [3] Е.Б.Асланиди, Е.А.Тихонов. Оптика и спектроскопия. 37, 784, 1974.
- [4] В.И.Бредихин, М.Д.Галанин, В.Н.Генкин. УФН, 110, 3, 1973.

[5] W.M. McClain. J. Chem. Phys., 55, 2789, 1971.

[6] П.П.Феофилов. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. М., ГИФМЛ, 1959.
