

## ОБ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ПРИРОДЕ ДВУХКВАНТОВОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В ЦЕНТРОСИММЕТРИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ

А.П.Александров, В.П.Бредихин, В.Н.Генкин

В целом ряде centrosимметричных органических молекул в "нарушение" альтернативного запрета наблюдается интенсивное двухквантовое поглощение в области разрешенных одноквантовых переходов. Попытки объяснить этот факт как за счет случайного вырождения [1] электронных состояний, так и за счет квадрупольных и магнитодипольных переходов [2] не удаются, поскольку первое объяснение представляется маловероятным (случайное вырождение следует предполагать для большего числа молекул, причем такое вырождение противоречит квантово-химическим расчетам), а второй не проходит по порядку величины,

В последнее время появились соображения [3,4], объясняющие наличие двухквантовых переходов между электронными состояниями противоположной четности влиянием колебаний молекул. При учете колебаний молекулы вероятность двухквантового перехода в дипольном приближении можно записать в виде

$$W(\omega) = 4(2\pi)^3 / \hbar^2 \sum_{i;k} \rho_{1i} \delta(\omega_{1i2k} - 2\omega) |M_{1i2k}|^2 \left( \frac{\omega F}{c n(\omega)} \right)^2 = \delta F^2, \quad (1)$$

где  $n(\omega)$  – показатель преломления,  $F$  – плотность потока квантов,  $\rho_{1i}$  – матрица плотности в отсутствие поля, описывающая распределение в системе по колебательным уровням.

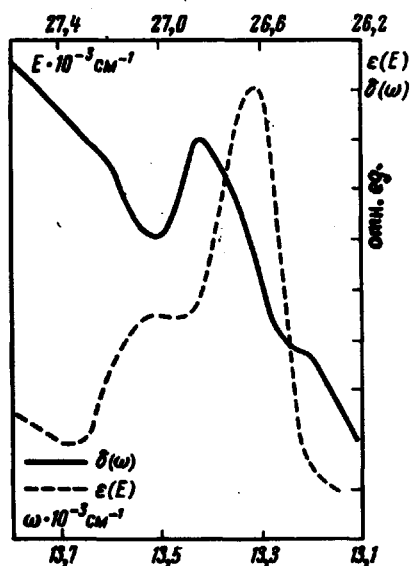
$$M_{1i2k} = \sum_{m;j} \frac{d_{1i m i} d_{m j 2k}}{\omega - \omega_{m j 2k}}, \quad (2)$$

где, в свою очередь, 1;  $m$  и 2 основное, промежуточное и конечное электронные состояния;  $i; j, k$  – колебательные подуровни соответствующих электронных состояний,  $\omega_{m j 2k}$  – частоты переходов между колебательными подуровнями  $j$  и  $k$  электронных состояний  $m$  и 2.

В дальнейшем будем интересоваться случаем разрешенных одноквантовых переходов в centrosимметричных молекулах. При этом состояния 1 и 2 обладают различной четностью. Легко убедиться, что  $M$  и следовательно  $\delta$  отличны от нуля для перехода в состояние 2 с возбуждением

нечетных гармоник несимметричных колебаний (тогда как колебательная структура спектра одноквантовых переходов определяется четными колебательными состояниями),

Обнаружение колебательной структуры в спектре двухквантового поглощения является существенным аргументом в пользу его электронно-колебательной природы. С целью выявления колебательной структуры исследовалось двухквантовое поглощение антрацена, растворенного в циклогексане в области частот –  $(13100 - 13800) \text{ см}^{-1}$ . В качестве перестраиваемого источника использовался лазер на растворах полиметиновых красителей, возбуждаемый гигантским импульсом рубинового лазера. Сужение полосы генерации (до  $5\text{ \AA}$ ) в лазере на красителях достигалось использованием дифракционной решетки (эшелле), которая служила одним из зеркал резонатора. Грубая перестройка частоты осуществлялась выбором различных красителей и изменением их концентрации, плавная перестройка – поворотом решетки. Двухквантовое поглощение детектировалось по вызванной им люминесценции молекул антрацена. Измерения проводились методом сравнения с двухквантовым поглощением в CdS и в спиртовом



растворе флуоресцина. Спектр двухквантового поглощения выбранных эталонов в исследуемой области частот не обладает структурой. Двухквантовое поглощение эталона как и в случае антрацена, регистрировалось по люминесценции. Двухквантовый характер возбуждения люминесценции контролировался по квадратичной зависимости люминесценции от мощности возбуждающего излучения.

Снятый по описанной выше методике спектр двухквантового поглощения антрацена приведен на рисунке, где для сравнения приведен и спектр одноквантового поглощения  $\epsilon(E)$ . На спектре хорошо проявляются две электронно колебательные полосы в районе  $13300 \text{ см}^{-1}$  почти симметрично расположенные относительно  $0-0$  перехода ( $2 \times 13300 \text{ см}^{-1}$ ), который определялся по длинноволновому максимуму одноквантового поглощения. Частоты соответствующих колебаний  $\sim 200 \text{ см}^{-1}$ , хотя и несколько отличаются между собой. Длинноволновая полоса соответствует переходу с первого колебательного подуровня основного состояния, а коротковолновая переходу из основного состояния на первый колебательный подуровень возбужденного состояния. Соответствующая частота в спектре одноквантового поглощения не проявляется. Этим колебаниям соответствует известное из литературы по инфракрасным спектрам несимметричных колебаний частоты  $200 \text{ см}^{-1}$ ; точная симметрия которого в настоящее время не установлена ( $b_{1u}$  [5] или  $b_{2u}$  [6]). В районе  $13600 \text{ см}^{-1}$  имеется перегиб, который возможно связан с колебанием  $600 \text{ см}^{-1}$  [6]. Отсутствие разрешения в области  $(13500 - 13800) \text{ см}^{-1}$  следует объяснить большим числом колебаний в этом районе.

Таким образом структура спектра двухквантового поглощения, полученная на антраcene, подтверждает электронно-колебательную природу двухквантового поглощения в центросимметричных молекулах. Следует обратить внимание на то, что в двухквантовом поглощении проявляются несимметричные колебания возбужденного состояния, которые не могут быть обнаружены ни по одноквантовому поглощению, ни по комбинационному рассеянию. Кроме того поляризационные измерения, которые в этой области легко провести, позволяют дополнить данные инфракрасных измерений, в частности, решить вопрос о симметрии колебаний частоты  $200 \text{ см}^{-1}$ . Такие измерения в настоящее время проводятся.

Авторы благодарны Л.Д.Деркачевой за обсуждение методики спектральных измерений с помощью ОКГ на красителях.

Научно-исследовательский  
радиофизический институт  
г. Горький

Поступила в редакцию  
10 июля 1969 г.

#### Литература

- [1] S.Singh, B.P.Stoicheff. J.Chem. Phys., 38, 2032, 1963.
- [2] R.Guccioni, J.Van Kranendonk. Phys. Rev. Lett., 14, 583, 1965.
- [3] А.П.Александров, В.Н.Генкин, Г.Ф.Ефремова, А.М.Леонов. Изв.высш.

уч. зав., Радиофизика, 10, 145, 1967; А.П.Александров, В.Н.Генкин,  
В.А.Самылин. Нелинейная оптика, Новосибирск, 1968.

[4] В.Honig, J.Jorther, A.Szoke. J.Chem. Phys., 46, 2714, 1967.

[5] R.Meeke, W.Brunn, A.Chafik, Z.Naturforsch., 19 A, 41, 1964.

[6] A.Bree, R.Kygg. J.Chem. Phys., 48, 5319, 1968.

---