

РЕЗОНАНСНЫЕ ЭФФЕКТЫ РАССЕЯНИЯ СВЕТА В КРИПТОЦИАНИНЕ

Я.С.Бобович, А.В.Боршкевич

Исследовались спектры криптоцианина, застеклованного в глицерине и закристаллизованного в различных матрицах: ацетоне, тетрагидрофуране и диметилформамиде при разных концентрациях вещества ($0,5 \cdot 10^{-4} - 10^{-6}$ моль/л). Растворы вещества замораживались до температуры 77°K . Пучок рубинового лазера (20 Мвт) остро фокусировался на образец. Наблюдение велось сбоку. Спектральный прибор имел обратную дисперсию $12 \text{ см}^{-1}/\text{мм}$.

В спектрах образцов обнаружены линии разной интенсивности (очень узкие в кристаллических матрицах), аналоги которых (с несколько большей частотой) найдены в спектрах ИК поглощения криптоцианина¹⁾. Например, для спектров всех образцов типичен дублет с частотами $604 - 610 \text{ см}^{-1}$, тогда как в ИК спектре ему соответствуют полосы $615 - 625 \text{ см}^{-1}$. Кроме того наблюдаются полосы генерации красителя, положение и характер которых зависел от концентрации вещества. В каждом случае проявлялись только линии, попадающие в полосу генерации или находящиеся в непосредственной близости от нее. Типичные спектры закристаллизованного вещества приведены на рис. 1.

Принадлежность линий к рассеянию, а не к люминесценции доказана следующими опытами. Путем изменения температуры рубина менялась частота излучения лазера. В наших условиях смещение состави-

¹⁾ ИК спектр криптоцианина получен по методу таблеток с КВг на приборе Хилгер Н-800 в диапазоне $400 - 2500 \text{ см}^{-1}$.

ло 4 см^{-1} . Спектры, относящиеся к разному положению возбуждающей линии, фотографировались один под другим на одну и ту же пленку при неподвижной кассете. Оказалось, что все линии спектра сместились на 4 см^{-1} (рис. 2).

Ставились контрольные опыты с целью установления роли полосы генерации в наблюдаемых явлениях. В одном случае (застеклованное вещество) в систему вводилась третья компонента — сероуглерод, чья линия ВКР 656 см^{-1} попадала в область полосы генерации. Было сравнение с образцом, в котором отсутствовал криптоцианин. При этом никакого усиления линии ВКР сероуглерода не наблюдалось. В других случаях составлялась кристаллическая матрица с двумя генерирующими красителями. В этих опытах не обнаружено, чтобы полоса генерации одного из красителей способствовала появлению линий ВКР другого. По нашему мнению, это доказывает отсутствие эффектов усиления возбужденными молекулами красителя, подобных наблюдавшимся в работах [1, 2] в жидких системах.

На основании изложенного мы интерпретируем полученные нами спектры как обусловленные резонансным ВКР, происходящим не по обычной схеме ("снизу-вверх"), а по схеме "сверху" через промежуточное виртуальное нижнее состояние, допускаемой наличием инверсной заселенности. В последней схеме резонанс наступает тогда, когда стоксова линия комбинационного рассеяния попадает в область люминесценции. Это обстоятельство, как нам представляется, позволяет понять установленный в работе факт — связь появления спектральных линий с положением полосы генерации. Одновременно становится ясным, что процесс носит вынужденный характер, о чем, впрочем, свидетельствуют пороговые условия его возникновения. Следовательно, наблюдаемые линии должны быть отнесены к колебательным переходам верхнего электронного состояния [3]. Это хорошо согласуется с упоминавшимся выше фактом, что колебательные частоты в наших спектрах несколько ниже, чем в ИК спектрах. Возможность осуществления в рассеянии схемы переходов "сверху вниз" и ее особенности были учтены Плачеком [4].

Если предложенный механизм действительно ответствен за наблюдаемые эффекты, то можно было бы ожидать и его проявлений в релеевском рассеянии. Они, в частности, могут заключаться в стоксовом уширении линий ВКР (но не линии лазера) в результате их резонансного релеевского рассеяния. Такое уширение (составляющее около

10 см⁻¹) нами было обнаружено при максимальной мощности возбуждения спектров (как и ожидалось, в отсутствие уширения линии лазера, для которой условия острого резонанса не выполняются). Поэтому оно интерпретируется как резонансное вынужденное рассеяние крыла линии электронно-возбужденными молекулами криптоцианина. На вынужденный характер процесса указывает наблюдаемый нами отчетливый его порог. Для обычного релеевского рассеяния (и вне области резонанса) такой эффект был впервые обнаружен Фабелинским с сотрудниками в жидких веществах [5] и позже исследовался в других работах. Мы полагаем, что крыло линии в наших опытах появляется за счет вращательных колебаний около центра тяжести молекул в твердых, стеклющихся системах. Изменение анизотропии поляризуемости ангармонических электронных осцилляторов под влиянием мощного неоднородного поля вполне возможно [6]. Недавно стоксово уширение линий БКР, имеющее ту же природу, наблюдалось авторами работы [7] в жидких веществах, но при возбуждении спектров импульсами пикосекундной длительности. В закристаллизованных матрицах эффект уширения крыла линий, очевидно, должен отсутствовать ввиду жесткого закрепления молекул. В полном соответствии с ожиданиями это и наблюдается на опыте (рис. 3).

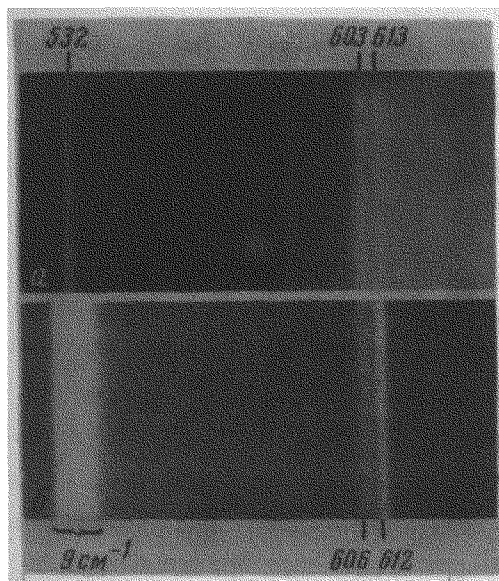


Рис. 3. Участки спектров: а — закристаллизованного раствора криптоцианина в тетрагидрофуране, б — застеклованного раствора криптоцианина в глицерине. Видно одностороннее уширение линии в последнем случае

Таким образом, в описанных опытах обнаружены новые явления: резонансное вынужденное комбинационное рассеяние и резонансное вынужденное релеевское рассеяние крыла линии в электронно-возбужден-

ных состояниях молекул, реализованные по нетривиальной схеме переходов "сверху вниз".

Поступила в редакцию
8 октября 1969 г.

Литература

- [1] M. Bass, T.F. Deutsch. Appl. Phys. Lett., 11, 89, 1967.
 - [2] Я.С.Бобович, А.В.Борткевич. Опт. и спектр., 24, 456, 1968.
 - [3] Я.С.Бобович, А.В.Борткевич. Опт. и спектр., 26, 1060, 1969.
 - [4] Г.Плачек. Релеевское рассеяние и раман эффект. ОНТИУ, Харьков, 1935 г. стр. 28.
 - [5] Д.И.Маш, Б.В.Морозов, В.С.Старунов, И.Л.Фабелинский. Письма в ЖЭТФ, 2, 41, 1965.
 - [6] М.Д.Волькенштейн, М.А.Ельяшевич, Б.И.Степанов. Колебания молекул. М-Л., Гостехиздат 1949, т. 2.
 - [7] М.А.Большов, Ю.И.Голяев, В.С.Днепровский, И.И.Нурминский. ЖЭТФ, 57, 346, 1969.
-