

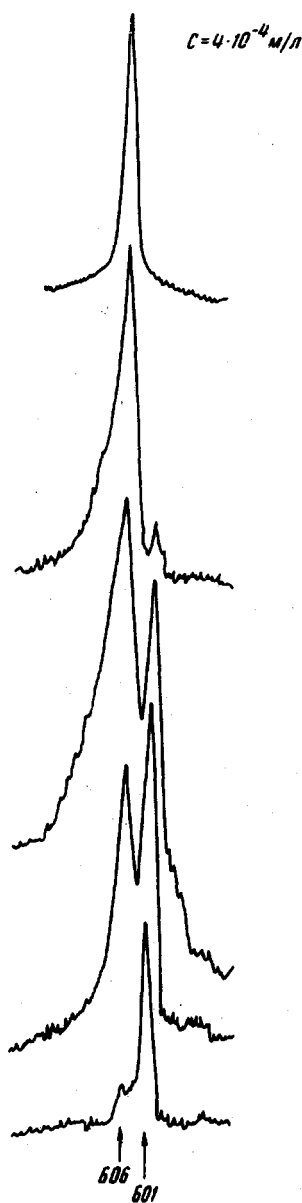
## ВЛИЯНИЕ МОЩНОГО РЕЗОНАНСНОГО ПОЛЯ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВЫРОЖДЕННЫЕ КОЛЕБАНИЯ В МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ

Я.С.Бобович, А.В.Борткевич, М.Я.Центер

Совместно изучены спектры РСКР и РВКР трисцианина и ряда других полиметиновых красителей. Установлены "лишние" линии в последнем в области низких частот. Высказано и обосновано предположение об их принадлежности к компонентам снятого полем вырождения.

При изучении вторичного свечения, возбуждаемого в жестких матрицах ряда полиметиновых красителей в стеклюющихся и кристаллизующихся растворителях путем острого фокусирования на образец светового пучка рубинового лазера с модулированной добротностью, мы наблюдали новые явления, описанию и интерпретации которых посвящена данная статья.

Спектры вторичного свечения состоят из сплошной и дискретной частей, причем последняя насчитывает до 17 линий испускания и поглощения. Линии поглощения, как правило, соседствуют с линиями испускания (всегда с коротковолновой стороны) [1]. Те и другие точно следуют за частотой возбуждающего света, которую мы в состоянии были менять в пределах  $10 \text{ см}^{-1}$ , охлаждая парами азота рубиновый стержень. По нашему мнению, эти результаты, наряду с резкостью и большой интенсивностью спектра, доказывают принадлежность всех линий к резонансному вынужденному комбинационному рассеянию (РВКР).



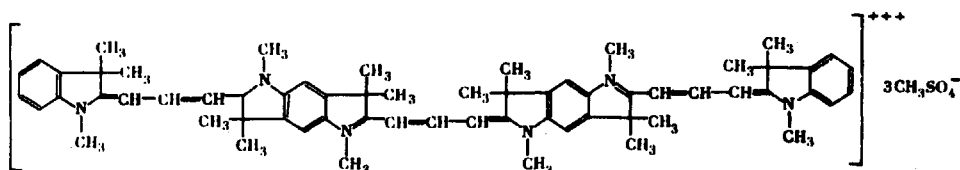
Участок спектра РВКР замороженного до  $77^\circ \text{K}$  раствора трисианина в этиловом спирте в области  $\sim 600 \text{ см}^{-1}$  при различных концентрациях вещества. Концентрация убывает сверху вниз

Существенно новое состоит в поведении участка спектра  $\nu \sim 600 \text{ см}^{-1}$  в зависимости от концентрации красителя в матрице. Покажем это на примере трисианина, застеклованного в этиловом спирте (рисунок). Полные данные о спектрах РВКР и резонансного спонтанного комбинационного рассеяния (РСКР) наряду с структурной формулой трисианина приведены в таблице. Спектры РСКР получены в жидких растворах и в кристаллическом состоянии вещества по методу таблетирования в КВг. Возбуждение производилось излучениями гелий-неонового, аргонового и кадмиевого лазеров.

Видно, что при  $c = 4 \cdot 10^{-4} \text{ м/л}$  возбуждается только линия  $606 \text{ см}^{-1}$ . В спектрах разбавленных растворов проявляется и систематически усиливается линия  $601 \text{ см}^{-1}$ . При максимальном разбавлении, доступ-

ном опыту, линия  $606\text{ см}^{-1}$  практически исчезает. Вместе с тем, в спектре РСКР того же вещества, в частности запрессованного с  $\text{KBr}$ , даже при температуре жидкого азота в этой области имеется одиночная линия без заметных следов тонкой структуры.

### Спектры РВКР и РСКР трисцианина при $77^\circ\text{K}$



РВКР: 483, 524, 591, 596, 601, 606, 628 (погл), 630, 650, 680 (погл),  
682, 753 (погл), 758, 887, 938, 968 (погл), 972

РСКР: 556,(сл), 580 (сл), 604 (о. инт), 630 (сл), 648 (сл), 693 (сл),  
755 (сл), 796 (сл), 828 (сл), 888 (ср), 930 (сл), 970 (сл), 990 (инт)

П р и м е ч а н и е. Числа означают частоту линий в  $\text{см}^{-1}$ . В скобках — оценки интенсивности: сл — слабая, ср — средняя, инт — интенсивная, о.инт — очень интенсивная. Для РСКР приведены только те линии, которые попадают в общую с РВКР область спектра. РСКР получено для трисцианина в таблетке с  $\text{KBr}$ .

Тот факт, что между спектрами РСКР и РВКР нет полного сходства по числу линий и их частоте (см. таблицу) мы по-прежнему в рамках моделей рассеяния на колебательных уровнях молекул в нормальном и возбужденном состояниях. Что же касается особенностей низкочастотной части спектра, то для их объяснения привлекаются новые соображения.

1. Нарушение равновесия при изменении концентрации вещества между мономерными и агрегированными молекулами. Этому объяснению, однако, противоречат проведенные нами контрольные опыты с РСКР трисцианина, растворенного в диметилсульфоксиде, который препятствует димеризации молекул, а также само направление смещения частоты.

2. Трехфотонное рассеяние, происходящее по той же схеме, как и на электронных уровнях в парах щелочных металлов [2]. При этом считается, что в качестве возбуждающей служит линия РВКР  $606\text{ см}^{-1}$ . Оказывается, однако, что расстояние между компонентами не меняется при смещении частоты возбуждающего света, чем и исключается проявление этого рассеяния в нашем случае.

3. Колебательный резонанс типа Ферми, обусловленный наведением ангармоничности колебаний и штарковским смещением уровней в поле мощной световой волны [3]. Но проведенные нами специально опыты показывают, что положение и относительная интенсивность компонент не зависят от мощности накачки, в связи с чем такое объяснение отпадает.

4. Ступенчатое возбуждение РВКР на переходах  $0 \rightarrow 1$ ,  $1 \rightarrow 2$ ,  $2 \rightarrow 3$  и т.д. [4]. Но такое предположение трудно согласовать с отсутствием систематического сближения компонент вследствие вклада механической ангармоничности колебаний. Кроме того оно не позволяет понять, почему перераспределяется интенсивность между первыми двумя компонентами.

Рассматриваемые явления можно попытаться качественно описать с помощью следующей модели.

Молекулы полиметиновых красителей в целом, по-видимому, лишены каких-либо элементов симметрии. Однако локальной симметрией отличаются фрагменты молекул, например, бензолные кольца. Им можно приписать квази-характеристические колебания. При наличии поворотных осей выше второго порядка среди этих колебаний могут быть и вырожденные. Именно к такому классу в бензоле относится, в частности, колебание с частотой  $606 \text{ см}^{-1}$ , которая мало чувствительна к ряду заместителей [5]. Такая линия сохраняется даже в спектре индола [6].

Одной из причин характеристичности колебаний является малость динамического взаимодействия атомов. Можно ожидать, что такая ситуация имеет место в концевых (индольных) группах молекул трисцианина. При электронном возбуждении последних условия изменяются (уменьшается порядок связей в кольцах), что может вызвать нарушение характеристичности колебаний. Тогда их свойства уже нельзя рассматривать в приближении локальной симметрии. При этом возможно и снятие вырождения.

Итак, самого по себе предположения, что РВКР в трисцианине происходит на колебательных уровнях возбужденных молекул в принципе достаточно для объяснения особенностей рассеяния в области около  $600 \text{ см}^{-1}$ .

Дополнительные возможности связаны со следующим. Возбуждение ВКР всегда сопровождается наведением ангармоничности. Это приводит к сильному взаимодействию колебаний, которые нельзя уже даже приближенно считать характеристическими (и нормальными), а вместе с тем и оперировать самим понятием локальной симметрии. Это благоприятствует снятию вырождения, особенно в случае молекул в возбужденном состоянии. Последнее позволяет также понять и факт перераспределения интенсивности между компонентами, если взять в расчет, что компонентам снятого вырождения соответствуют полносимметричное и антисимметричное колебания, которые по вибронной теории рассеяния должны быть по-разному чувствительны к резонансу с полосой генерации красителя, смещаемой концентрационно.

В заключение заметим, что мощное высокочастотное поле также может быть причиной деформации ядерного остова молекул и их фрагментов подобно тому, как это имеет место в межмолекулярных полях, со всеми вытекающими отсюда последствиями в отношении правил отбора в спектрах и классификации колебаний. Мы, наконец, не исключаем и возможность изомерных превращений при электронном возбуждении.

## Литература

- [ 1 ] Я.С.Бобович, А.В.Борткевич. УФН, 103, 3, 1971.
  - [ 2 ] Н.Н.Бадалян, В.А.Ирадян, М.Е.Мовсесян. Письма в ЖЭТФ, 8, 518, 1968.
  - [ 3 ] Я.С.Бобович, А.В.Борткевич. Письма в ЖЭТФ, 7, 20, 1968; Оптика и спектроскопия, 25, 763, 1968.
  - [ 4 ] Я.С.Бобович, А.В.Борткевич, М.Я.Центер, И.В.Александров. Ж. прикладной спектроскопии, 18, 714, 1973.
  - [ 5 ] К.Кольрауш. Спектры комбинационного рассеяния. М.; ИИЛ, 1952.
  - [ 6 ] К.Kohlrausch, R.Seka. Ber. deutsch. Chem. Geselsch., 71, 1563, 1938.
-