

**ДИНАМИКА ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ
МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ:
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ПИКОСЕКУНДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
КОГЕРЕНТНОГО АНТИСТОКСОВА РАССЕЯНИЯ СВЕТА**

*В.Ф.Камалов, В.В.Квач, Н.И.Коротеев, Б.Н.Толеутаев,
А.Ю.Чикишев, А.П.Шкуринов*

Впервые измерена с пикосекундным временным разрешением колебательная структура и динамика возбужденного электронного состояния многоатомной молекулы Ni-октаэтилпорфирина (Ni-ОЭП) помощью когерентного антистоксова рассеяния света – КАРС. По кинетике изменений спектров когерентного КР установлено время распада населенности нижнего возбужденного электронного состояния T_d молекулы Ni-ОЭП в тетрагидрофуране, составившее 290 ± 50 пс.

менном "окне" 0,8 нс, что определяло низкий уровень шумов и паразитных засветок. Управление экспериментом и обработка результатов измерений осуществлялись микро-ЭВМ.

Исследуемый раствор Ni-ОЭП в тетрагидрофуране (ТГФ), имел концентрацию не более 10^{-4} М. Измерения велись при комнатной температуре.

Эксперименты проводились при возбуждении молекул Ni-ОЭП мощным пикосекундным импульсом второй гармоники АИГ: Nd-лазера и последующем зондировании по методу резонансного КАРС с использованием существенно менее интенсивных импульсов (рис. 1, а). Пикосекундный импульс, содержащий более 90% энергии излучения $\lambda = 532$ нм, служил в качестве импульса накачки (ω_H). Оставшаяся часть (10% энергии) импульса второй гармоники (ω_1), а также импульс перестраиваемого лазера на красителе (ω_2) после прохождения линии задержки обеспечивали две волны КАРС-зондирования. Устранение "педестала" в спектре КАРС (частота $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$) производилось по методу поляризационного подавления нерезонансного фона ⁵.

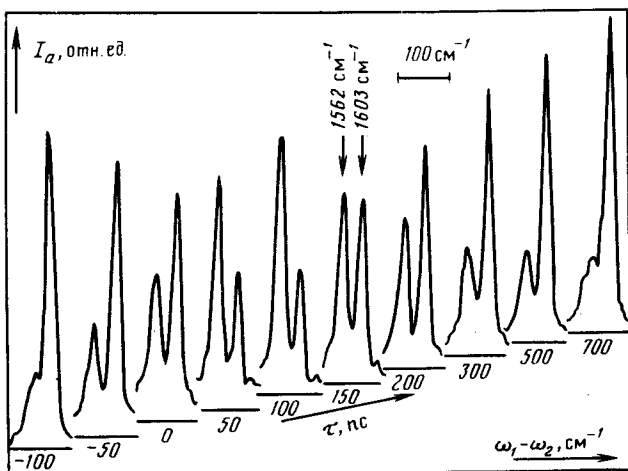


Рис. 2. КАРС-спектры Ni-ОЭП в ТГФ при различных задержках между возбуждающим и зондирующими импульсами. Средние мощности излучений на частотах $\omega_H, \omega_1, \omega_2$: 5; 0,5 и 0,4 мВт, соответственно; $f = 620$ Гц

3. Впервые о наблюдении спектров резонансного КАРС (с использованием наносекундных импульсов) из возбужденного электронного состояния Ni-ОЭП сообщалось в работе ⁶, где были определены частоты и симметрия колебаний, а также измерены профили возбуждения ряда линий. Мы наблюдали появление дополнительных линий, частоты которых хорошо коррелируют с данными ⁶, в спектре КАРС (см. рис. 1, б) при увеличении интенсивностей излучений на частотах ω_1, ω_2 в отсутствие импульса накачки ω_H . В случае низкоинтенсивного возбуждения регистрируется рассеяние только на колебаниях состояния S_0 . При жесткой фокусировке в спектре КАРС появляются новые полосы, высокая интенсивность "дополнительных" линий $1562, 1627 \text{ см}^{-1}$ в спектрах КАРС свидетельствует об эффективном заселении возбужденных электронных состояний импульсами пикосекундной длительности.

Применение предварительного возбуждения с последующим КАРС-зондированием позволило изучить временную динамику изменения спектров когерентного КР (рис. 2). На спектрах отчетливо видно "разгорание" и последующее затухание линии КР из возбужденного электронного состояния (1562 см^{-1}) и синхронное изменение интенсивности линии КР из основного состояния (1603 см^{-1}). Типичное число отсчетов в максимуме линии 1603 см^{-1} было более 1000, а для линии 1562 см^{-1} достигало 400 при задержках $\tau = 0 \dots 200$ пс (время накопления 20 с). При этом число фоновых отсчетов не превышало нескольких единиц. Временное совмещение импульсов осуществлялось по величине когерентного сигнала в кювете с растворителем. Полная ширина на полувысоте автокорреляционной функции сигнала КАРС по этим измерениям составила 80 ± 30 пс.

4. Спектры резонансного КАРС (рис. 2) были промоделированы с учетом интерференции резонансных восприимчивостей соседних линий Ni-ОЭП в диапазоне колебательных частот

1500 – 1700 см⁻¹ ⁶. Для каждого времени задержки было определено отношение $\chi_{T_d}^R / \chi_{S_0}^R \propto N_{T_d} / N_{S_0}$, где $\chi_{T_d}^R$; S_0 – резонансные кубические восприимчивости для состояний T_d и S_0 соответственно, а N_{T_d} ; S_0 – населенности соответствующих состояний. Отношение населенностей N_{T_d} / N_{S_0} было определено также на основании численного решения системы кинетических уравнений для схемы энергетических уровней, представленной на рис. 2 (см. рис. 3). Полученное время жизни T_d -состояния $\tau_d = 290 \pm 50$ пс близко к значению,

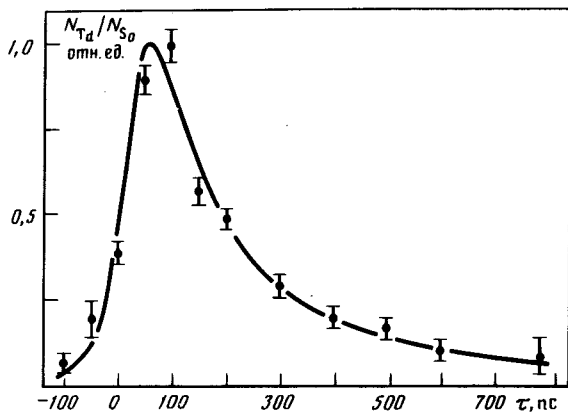


Рис. 3. Зависимость отношения населенностей T_d и S_0 состояний от времени задержки τ : точки на графике – результат обработки КАРС-спектров; сплошная линия – результат решения кинетических уравнений при $\tau_d = 290$ пс

определенному с помощью дифференциальной абсорбционной спектроскопии для растворов Ni-порфиринов в толуоле ^{7, 8}. Это позволяет приписать наблюдаемые в спектрах дополнительные линии именно этому возбужденному состоянию. Существенное различие наблюдаемых частот колебаний одинаковых типов симметрии в основном и возбужденном электронных состояниях ⁶ свидетельствует о значительном перераспределении электронной плотности заряда при возбуждении молекулы Ni-ОЭП и изменении характера электронно-колебательного взаимодействия.

Авторы выражают глубокую благодарность С.А.Ахманову, П.А.Апанасевичу и В.А.Орловичу за постоянное внимание к работе и полезные дискуссии, А.М.Шульге – за синтез и предоставление образцов.

Литература

1. Gustafson T.L., Chernoff D.A., Palmer J.F., Roberts D.M. In: Time-resolved vibrational spectroscopy. (Eds. A.Laubereau and M.Stockburger) Berlin – N.Y; Springer-Verlag, 1985, p. 15 ; Gustafson T.L., Roberts D.M., Chernoff D.A. Chem. Phys., 1984. 81, 3438.
2. El-Sayed M.A. Pure Appl. Chem., 1985, 57, 187.
3. Payne S.A., Hochstrasser R.M. Opt. Lett., 1986, 11, 285.
4. Камалов В.Ф., Коротеев Н.И., Толеутаев Б.Н., Чикишев А.Ю., Шкуринов А.П. Известия АН СССР, сер. физич., 1986, 50, 1197.
5. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М.: Наука, 1981, гл. III.
6. Апанасевич П.А., Квач В.В., Козич В.П., Орлович В.А., Чуркин А.В. Оптика и спектроскопия, 1985, 58, 488.
7. Чирвоный В.С., Джагаров Б.М., Шульга А.М., Гуринович Г.П. ДАН СССР, 1981, 259, 1256.
8. Kim D., Kirmaier C., Holten D. Chem. Phys., 1983, 75, 305.