

**КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ "ГОРЯЧИХ" МОЛЕКУЛ
В ВОЗБУЖДЕННОМ ЭЛЕКТРОННОМ СОСТОЯНИИ: ИЗМЕРЕНИЕ
ПИКОСЕКУНДНОЙ КИНЕТИКИ ОХЛАЖДЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ КОГЕРЕНТНОГО
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА**

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

С пикосекундным временным разрешением измерены спектры когерентного резонансного стоксова КР транс-стильбена в растворе в возбужденном электронном состоянии. Изменения спектров при светоиндуцированном сокращении времени жизни S_1 -состояния отражают кинетику "охлаждения" колебательной подсистемы возбужденных молекул.

В настоящей статье мы впервые сообщаем об исследовании пикосекундной кинетики охлаждения колебательно "горячих" молекул транс-стильбена в растворе методом резонансного когерентного стоксова рассеяния света (КСРС) с использованием техники светоиндуцированного сокращения времени жизни возбужденного S_1 -состояния.

1. Резонансное возбуждение электронных состояний многоатомных молекул при поглощении квантов света с энергией, превышающей энергию чисто электронного $0 \rightarrow 0$ перехода, сопровождается быстрым (для молекул в растворе — субпикосекундным) внутримолекулярным перераспределением избыточной энергии возбуждения по колебательным состояниям, т.е. образованием ансамбля колебательно "горячих" молекул в возбужденном электронном состоянии, окруженных "холодными" молекулами растворителя, и последующим охлаждением колебательно возбужденных молекул (ИТ-релаксация).

Основные характеристики внутри- и межмолекулярного перераспределения энергии колебательного возбуждения в ансамбле свободных молекул в газовой фазе и в газовых струях были установлены на примере ряда органических молекул с использованием флуоресцентной спектроскопии с лазерным возбуждением и временным разрешением ¹ и других спектроскопических методов ², однако аналогичные исследования для молекул в растворе до последнего времени не проводились из-за отсутствия адекватной экспериментальной техники и значительно более коротких времен протекания соответствующих релаксационных процессов в жидкости (пико- и субпикосекундный диапазон).

Такие исследования стали возможны благодаря прогрессу в технике генерации сверхкоротких оптических импульсов и развитию методов спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) с временным разрешением ³. В ⁴ сообщается о первом успешном применении пикосекундной спектроскопии КР для изучения возбужденного электронного состояния транс-стильбена в растворе. Авторы ⁵ наблюдали спектры КР колебательно "горячих" молекул транс-стильбена в S_1 -состоянии.

В настоящей работе для исследования колебательных спектров транс-стильбена в растворе мы применили технику когерентной спектроскопии КР, дающей в сравнении с традиционным КР значительное увеличение отношения сигнал-шум и спектрального разрешения ^{6, 7}.

2. Для возбуждения молекул использовался импульс четвертой гармоники АИГ:Nd-лазера ($\lambda_B = 266$ нм, $E_B = 0,5$ мкДж). Зондирование возбужденного состояния осуществлялось одновременно с возбуждением с помощью импульсов второй гармоники АИГ:Nd-лазера (частота $\omega_1 : \lambda_1 = 532$ нм; $E_1 \leq 10$ мкДж) и синхронно накачиваемого лазера на красителе (частота $\omega_2 : \lambda_2 = 550 - 600$ нм; $E_2 \approx 1$ мкДж); длительности импульсов ≈ 60 пс, частота повторения 3 кГц ⁸. Излучения УФ возбуждения и КСРС-зондирования (рис. 2а) фокусировались в свободную струю раствора транс-стильбена в этаноле толщиной 300 мкм, диаметр зондируемой области около 50 мкм. Спектры когерентного КР с регистрацией сигнала на стоксовой частоте $\omega_s = 2\omega_2 - \omega_1$ измерялись с разрешением $\approx 0,5$ см⁻¹. Сигнал КСРС детектировался методом счета одиночных фотонов со стробированием.

3. Интенсивность сигнала КСРС определяется выражением

$$I_s \sim |\chi^{(3)}(\omega_s; \omega_2, -\omega_1, \omega_2)|^2 I_1 I_2^2 = |\chi^P + \chi^E + \sum_j \chi^{Rj}|^2 I_1 I_2^2, \quad (1)$$

где I_1, I_2 — интенсивности зондирующих излучений на частотах ω_1 и ω_2 соответственно. Нелинейная восприимчивость $\chi^{(3)}$ определяется вкладами растворителя χ^P , электронной восприимчивости χ^E и колебательных резонансов χ^{Rj} исследуемых молекул. Частоты ω_1, ω_2 и ω_s попадают в полосу наведенного поглощения из S_1 -состояния, максимум которой соответствует 585 нм ⁹, так что реализуются условия резонансного усиления сигнала когерентного КР.

4. На рис. 1 представлены спектры КСРС раствора транс-стильбена в области 1100–1350 см⁻¹. Спектры, измеренные без УФ возбуждения (пунктирные кривые) обусловлены, в основном, сигналом от растворителя (линии КР стильбена не видны на его фоне). Максимумы в спектрах резонансного КСРС с УФ возбуждением (сплошные кривые) находятся в хорошем соответствии с колебательными резонансами S_1 -состояния транс-стильбена с частотами 1150 см⁻¹, 1181 см⁻¹, 1242 см⁻¹ и 1333 см⁻¹, определенными по данным РКР в ⁴. Спектры а, б, в измерены при различных интенсивностях I_1 зондирующего излучения ω_1 . С увеличением I_1

наблюдается уменьшение относительной амплитуды пиков, смещение максимумов и изменение ширины линий 1181 и 1242 см^{-1} , что, на наш взгляд, отражает кинетику охлаждения колебательной подсистемы молекулы в S_1 -состоянии.

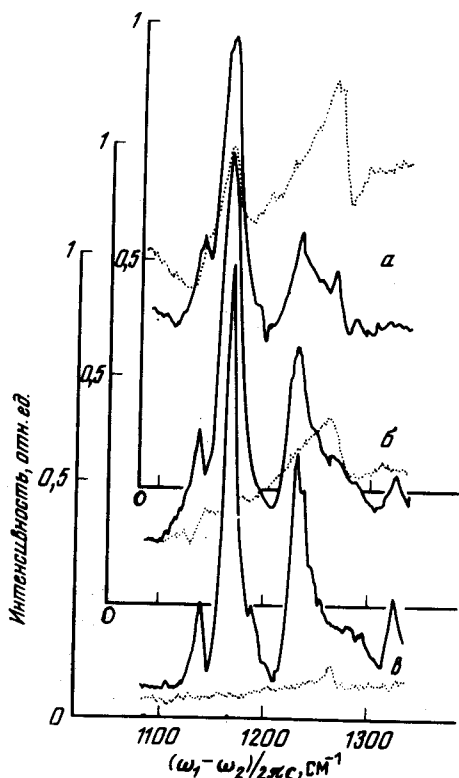


Рис. 1. Спектры резонансного когерентного стоксова рассеяния света транс-стильбена в S_1 -состоянии в этаноле при различных интенсивностях зондирующего излучения I_1 : $a - I_1 = I_{max}$; $b - I_1 = 10^{-1} \cdot I_{max}$; $c - I_1 = 10^{-3} \cdot I_{max}$. Пунктир – спектры без возбуждения; сплошные кривые – спектры КСРС с УФ возбуждением. $\lambda_B = 266 \text{ нм}$. $\Delta t = 0$, концентрация 1 мМ

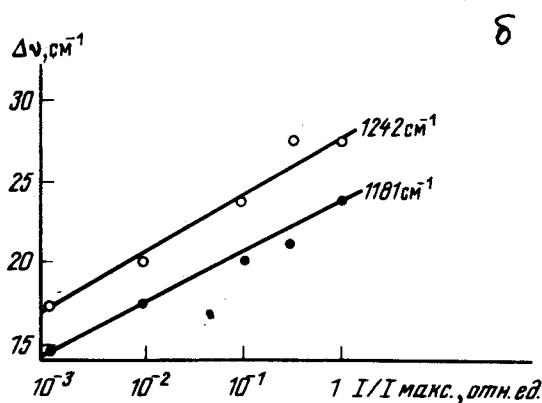
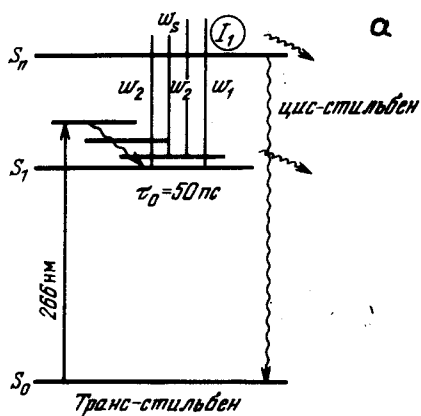


Рис. 2. a – Диаграмма возбуждения и КСРС-зондирования возбужденного S_1 -состояния молекулы транс-стильбена; b – зависимость ширины на полувысоте линий КСРС на 1181 и 1242 см^{-1} от интенсивности зондирующего излучения I_1

5. Действительно, импульс зондирования с частотой ω_1 при резонансном взаимодействии с молекулами в S_1 -состоянии способен эффективно укорачивать среднее время τ_{S_1} пребывания молекул в этом состоянии, переводя часть из них в более высокие электронные состояния S_n , откуда они в S_1 больше не возвращаются. Уменьшение числа зондируемых молекул при увеличении I_1 контролировалось нами по интенсивности флуоресценции из S_1 -состояния на длине волны $\lambda = 345 \text{ нм}$, более чем пятикратное ослабление которой в

доступном нам диапазоне изменения I_1 свидетельствует об уменьшении τ_{S_1} от 50 пс⁹ при пренебрежимо малом светоиндуцированном тушении до значений ≈ 10 пс при максимальной интенсивности I_1 .

Отмеченное светоиндуцированное сокращение времени жизни S_1 -состояния отражается в КРС-спектрах (рис. 1). Избыточная колебательная энергия, сообщаемая молекуле транс-стильбена при поглощении кванта с $\lambda = 266$ нм, составляет ≈ 7000 см⁻¹⁹, что соответствует вложению в каждую колебательную моду избыточной энергии ≈ 100 см⁻¹, т. е. увеличению колебательной температуры молекулы при УФ возбуждении на ≈ 150 К. За время пребывания молекулы в S_1 -состоянии значительная часть избыточной энергии успевает перейти к окружению, а сама молекула — охладиться; сокращение этого времени ведет, очевидно, к увеличению доли энергии, оставшейся в колебательно возбужденной молекуле и, следовательно, должно проявиться в колебательных спектрах аналогично проявлению в них температурных эффектов — в сдвиге линий в низкочастотную область и их уширении, что и наблюдается экспериментально.

На рис. 2 б представлены зависимости полуширины линий 1181 и 1242 см⁻¹ от интенсивности I_1 . Видно, что полуширина первой из них увеличивается на $\approx 70\%$ (от 14,5 до 24 см⁻¹), второй — на $\approx 60\%$ (от 17,5 до 28 см⁻¹). Эти изменения существенно превышают ошибку эксперимента; зарегистрированные смещения центров линий также не могут быть вызваны интерференционными эффектами в спектре когерентного КР (численное моделирование показало, что последние не превышают 2 — 3 см⁻¹).

6. Таким образом, наблюдаемые изменения в спектрах КРС при светоиндуцированном сокращении времени жизни S_1 -состояния транс-стильбена обусловлены вкладом молекул с незавершившимся процессом колебательно-поступательной релаксации. Отметим, что здесь мы апеллировали к данным когерентного стока КР; аналогичные результаты получены и с помощью антистоксова варианта когерентного КР (КАРС), однако в этом случае форма спектра кардинально отличается от приведенной на рис. 1 (вследствие отличных условий интерференции вкладов χ^E и χ^{Rj} в (1)). Соответствующая обработка наблюдаемых КАРС-спектров проводится.

Авторы благодарят профессора С.А.Ахманова и А.Ю.Чикишева, а также профессора Р.Хохштрассера и профессора А.Зевэйла (США) за ценные дискуссии.

Литература

1. Syage J.A., Felker P.M., Zevail A.H. J. Chem. Phys., 1984, 81, 4685; *ibid.*, 4706.
2. Лерохов В.С. Селективные фотопроцессы в атомах и молекулах. М. Наука, 1983.
3. Time-resolved Vibrational Spectroscopy. Eds. A. Laubereau and M. Stockburger. Springer Series in Physics, Berlin : N.Y.; 1985.
4. Gustafson T.L., Roberts D.M., Chernoff D.A. J. Chem. Phys., 1984, 81, 3439.
5. Hamaguchi H. Chem. Phys. Lett., 1986, 126, 185.
6. Камалов В.Ф., Квач В.В., Коротеев Н.И., и др. Письма в ЖЭТФ, 1987, 45, 69.
7. Payne S.A., Hochstrasser R.M. J. Phys. Chem., 1986, 90, 2068.
8. Камалов В.Ф. и др. Известия АН СССР, сер. физ., 1986, 50, 1197. Kamalov V.F. et al. Laser Scattering Spectroscopy. Ed. J. Stepanek et al. Elsevier, Amsterdam—N.Y., 1987, 121.
9. Greene B.I., Hochstrasser R.M., Weisman R.B. Chem. Phys. Lett., 1979, 62, 427.