

РЕЗОНАНСНОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ РОДАМИНОВ И ПИРОНИНА. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ НОРМАЛЬНЫХ И ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ

Р. Б. Андреев, Я. С. Бобович, А. В. Борнштейн,
В. Д. Волосов и М. Я. Ценгер

Впервые получены спектры резонансного спонтанного и вынужденного комбинационного рассеяния (РСКР и РВКР) названных в заглавии соединений. Обнаружены различия между теми и другими, касающиеся положения и числа спектральных линий. Наблюдено интенсивное характеристическое колебание в области около 1650 см^{-1} , отнесенное к карбоксильным связям. Отсюда сделано заключение об отсутствии ароматических свойств у пиронина и ксантенового скелета родаминов. Констатируется соответствие спектра РВКР родамина 6Ж по сравнению со спектром РСКР того же соединения. Дается предположительное толкование этого явления. В спектре РВКР родамина 6Ж наблюдается ряд линий, которые интерпретированы как обертоны и составные тона. Отмечается перспектива определения констант ангармоничности для колебаний в возбужденных молекулах.

Введение

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, двумя из нас были наблюдаемы интенсивные дискретные спектры, по ряду признаков отнесенные к резонансному вынужденному комбинационному рассеянию (РВКР), которое происходит на колебательных уровнях электронно-возбужденных молекул через нижнее промежуточное состояние (в дальнейшем для краткости названному рассеянием по схеме «сверху вниз») [1]. Развитые позже в работах [2, 3] теории показали, что предложенная модель процесса верна при типичных значениях параметров системы, использованных в расчетах, и для весьма мощных полей ($\sim 10 \text{ ГВт/см}^2$). Это соответствует условиям эксперимента в работах, описанных в обзоре [1]. Если мощность поля $< 10 \text{ МВт/см}^2$, то процесс РВКР идет по обычной схеме переходов [3]. Таким образом, в зависимости от конкретной ситуации может наблюдаться то или иное явление. В связи со сказанным выше приобрели актуальность вопросы о том, насколько легко процесс РВКР по схеме «сверху вниз» может быть реализован в других классах соединений и какая именно информация о свойствах соответствующих переходов и о структурных особенностях возбужденных молекул может быть извлечена из спектров РВКР.

Решение последней задачи предполагает проведение сравнительного исследования спектров РВКР и резонансного спонтанного комбинационного рассеяния (РСКР) одних и тех же соединений по возможности в идентичных физических условиях. Иначе необходимо брать в расчет возможное влияние на спектры агрегации молекул красителя и некоторые другие явления. Но даже в этом случае непосредственное сопоставление тех и других спектров до известной степени затруднено штарковским смещением уровней в молекулах, помещенных в мощное резонансное поле.

Рассматриваемая ситуация иллюстрируется схемой уровней и переходов на рис. 1. В соответствии с общим правилом уровни всегда смещаются в сторону, способствующую расстройке резонанса. Поэтому колебательные частоты на переходе 3—4 в практически важных случаях будут иметь тенденцию к уменьшению, в принципе обязанную не свойствам электронно-возбужденных молекул, а специфике возбуждения РВКР. Наибольшее смещение испытывают уровни, вовлеченные в острый резонанс. По оценкам, произведенным в работе [3] для четырехуровневой системы, в полях порядка 10 ГВт/см^2 штарковское острорезонансное смещение может весьма существенно исказить колебательный спектр изолированной молекулы. В отсутствие резонанса эффект значительно слабее. По этой причине корректные сопоставления полных спектров РВКР и РСКР, вообще говоря, возможны только для молекул, отличающихся большими стоксовыми потерями, свидетельствующими о том, что при накачке возбуждается несколько больших колебательных квантов и что, следовательно, уровень 4 заведомо не вовлечен в острый резонанс. Другое преимущество исследования соединений с большим стоксовым сдвигом заключается в том, что при этом появляется возможность обнаружения колебательных линий РВКР со значительными частотами, лежащими за пределами основных колебаний и попадающими в область обертонов и составных тонов. В том же смысле выгодны соединения с достаточно широкими полосами поглощения и испускания. Поэтому нами выбраны для исследования красители, генерирующие в зелено-оранжевой области спектра, к числу которых, в частности, относятся родамины. Пиронин оказался очень удобным веществом в связи с проблемой идентификации колебательных линий.

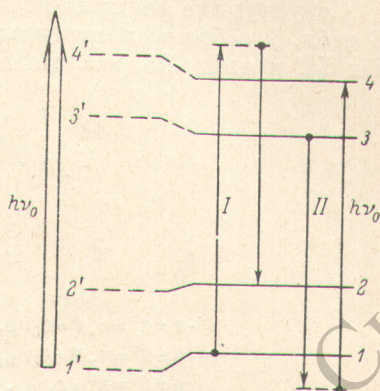


Рис. 1. Молекула, характеризующая четырехуровневой схемой, в мощном резонансном поле.

Штриховыми линиями показано положение уровней в отсутствие поля. Наибольшее смещение испытывают уровни, вовлеченные в острый резонанс (1 и 4). I — обычная схема переходов, II — схема переходов «сверху вниз».

Экспериментальная часть

При исследовании РВКР красители вводились в стеклющиеся матрицы, образованные этиловым спиртом. Накачка производилась мощным моноимпульсом лазера на неодимовом стекле с преобразованием частоты излучения во вторую гармонику ($\lambda = 530 \text{ нм}$). Лазер состоял из задающего генератора, стабилизированного по частоте двумя эталонами Фабри—Перо в резонаторе, и телескопического усилителя [4]. Энергия импульса основной частоты составляла 22 Дж при диаметре пучка 45 мм. Преобразование во вторую гармонику осуществлялось при $o-o-e$ -взаимодействии в кристалле KDP длиной 40 мм. Энергия в гармонике достигала 12 Дж при КПД преобразования по энергии 56%, что при расходе мощности пучка $4'$ и плотности мощности основного излучения 50 Мвт/см^2 близко к теоретическому пределу. Световой пучок второй гармоники сводился линзой и направлялся на образец, а свет, рассеянный под произвольным углом, анализировался спектрографом СТЭ-1. Можно утверждать, что плотность мощности возбуждения составляла величины порядка 10 ГВт/см^2 , что и обеспечивало протекание процесса РВКР на колебательных уровнях молекул, находящихся в возбужденных электронных состояниях, по схеме «сверху вниз».

Для получения спектров РСКР применены газовые лазеры обычного типа, работающие на смесях $\text{He} + \text{Ne}$, $\text{He} + \text{Cd}^+$ и на ионизованном аргоне (длины волн излучений 632.8, 441.6 и 488.0 нм соответственно). Спектраль-

Таблица 1

(продолжение)

Родамин 6Ж (I)						Родамин «полу-Б» (II)			Пиронин Ж (VI)	
РСКР					РВКР	РСКР		РВКР	РСКР	РВКР
таблетки с КВг			раствор в спирте	раствор в воде	матрица в спирте	таблетки с КВг		матрица в спирте	таблетка с КВг	матрица в спирте
441.6 нм	488.0 нм	632.8 нм	632.8 нм	632.8 нм	530.0 нм	441.6 нм	632.8 нм	530.0 нм	441.6 нм	530.0 нм
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1188 инт.	1197 ср.	1187 ср.	1180 ср.	1186 ср.	1184 инт. 1225 сл. 1262 сл. 1278 сл. 1300 ср.			1177 сл.		
1315 сл.	1312 ср.	1314 ср. 1350 сл.	1313 ср.	1312 ср.	1322 инт.	1324 сл.		1314 инт. 1350 сл.		1335 инт.
1368 инт.	1357 инт.	1362 инт.	1362 инт.	1366 инт.	1370 оч. инт. 1395 сл. 1422 сл.	1368 инт.	1365 инт.			1378 ср.
1513 инт.	1512 инт.	1514 инт.	1510 инт.	1512 инт.	1520 оч. инт. 1528 ср. 1535 ср.	1511 ср.	1510 инт.	1519 ср. 1521 ср.		1464 сл. 1505 сл.
1538 инт. 1573 инт.	1572 ср.	1570 ср.	1575 сл.	1576 ср.		1541 ср. 1571 ср.	1550 сл. 1573 сл.		1537 сл.	1540 инт.
1595 сл. 1650 оч. инт.	1647 инт.	1590 сл. 1646 ср.	1650 ср.	1652 ср.	1585 инт. 1605 ср. 1660 оч. инт. 1710 сл. 1725 сл. 1795 сл. 1975 сл. 1990 ср. 2275 ср.	1647 инт.	1600 сл. 1647 сл.	1659 сл.	1600 оч. сл. 1655 оч. инт.	1600 инт. 1660 инт.

Примечание. Сл. — слабая, оч. сл. — очень слабая, ср. — средняя, инт. — интенсивная, оч. инт. — очень интенсивная.

ется в расщеплении некоторых линий полем кристаллической решетки (дублет 766—776 см⁻¹, триплет 1314, 1350, 1362 см⁻¹). Значит агрегация молекул этого красителя не сильно искажает его колебательный спектр.

По-видимому, большое влияние на спектры РСКР оказывает частота возбуждающего света. Оно выражается в перераспределении интенсивности по спектру и в появлении новых линий. Так, например, в спектре, возбужденном излучением 441.6 нм, обнаруживается линия средней интенсивности 780 см⁻¹ и усиливаются некоторые другие линии, в особенности линия с частотой 1650 см⁻¹. Интересно также, что только в этом спектре наблюдается интенсивная линия 1538 см⁻¹. Для спектра родамина «полу-Б», возбужденного излучением 632.8 нм, характерен ряд новых линий 519, 569, 840, 885, 1177, 1350 и 1600 см⁻¹. Эти явления, по-видимому, аналогичны наблюдавшимся ранее в случае других соединений и объясняются участием некоторых неполносимметричных колебаний в смешении электронных состояний [5, 6]. Этому вопросу мы в дальнейшем касаться не будем.

Достаточно близким сходством отличаются спектры РСКР разных родаминов, особенно в области больших колебательных частот. Это легко продемонстрировать на примерах спектров двух соединений, приведенных в табл. 1 (столбцы 1, 3, 7 и 8; сравнение нужно вести для одной и той же длины волны возбуждающего излучения). В частности, вполне стабильно положение одной из самых интенсивных линий в области около 1650 см⁻¹: в ряду соединений I—V она имеет частоты 1650, 1647, 1648, 1655 и 1644 см⁻¹. Отсюда следует, что заместители в боковых группах мало влияют на колебания скелета рассматриваемых молекул.

Спектр РСКР пиронина Ж удалось получить только при одном возбуждении. Здесь самое интересное заключается в весьма интенсивной линии с частотой 1655 см⁻¹. На этот факт мы будем ссылаться при интерпретации результатов.

Сравнивая между собой спектры РСКР и РВКР, обратим главное внимание на сравнительное усложнение последних из них.¹ Это происходит, в частности, за счет расщепления некоторых колебаний, как правило, именно тех, которые подвержены и влиянию кристаллического поля. Видно также, что смещение частот при переходе РСКР → РВКР значительно меньше, чем в случае ранее исследованных полиметиновых красителей, и имеет разные знаки. Например, линия в области около 1650 см⁻¹ в спектрах РВКР всегда заметно смещена в сторону больших частот. Это находит свое структурное толкование.²

Как предполагалось, в спектре РВКР родамина 6Ж зафиксировано много линий с такими значениями частот, которые нельзя отнести к фундаментальным скелетным колебаниям (1725—2275 см⁻¹).

Обсуждение и качественная интерпретация результатов

По современным представлениям, молекулы родаминов в основном состоянии имеют дефекты электронной плотности не только на атомах азота, но и на мостиковом кислороде и на определенных атомах углерода ксантенового скелета, в особенности на центральном атоме [7]. Считается также, что бензольное кольцо вместе с заместителем повернуто относительно общей плоскости на значительный угол [8]. Это следует из слабой зависимости спектров электронного поглощения от введения вместо бензольного кольца других заместителей (см., например, структуру

¹ Помимо линий испускания, в спектрах РВКР наблюдаются также линии поглощения. Их природа пока неясна, а поэтому они не включены в таблицу.

² Линия излучения второй гармоники неодимового лазера, возбуждающего спектры РВКР родаминов (530 нм), отстоит от переходов 0—0 в этих молекулах примерно на 400 см⁻¹. Для полиметиновых красителей эта величина составляет ~600 см⁻¹. Поэтому в обоих случаях для большинства уровней эффект Штарка существенно не резонансен и смещением уровней можно пренебречь [3].

пиронина на рис. 2). Следовательно, оба эти структурные фрагменты — ксантеновый скелет и бензольные кольца с заместителями — не сопрягаются между собой существенным образом. Поэтому спектр электронного поглощения родаминов должен быть близок к сумме спектров каждого из фрагментов. Аддитивность до известной степени должна распространяться и на колебательные спектры.

Отнесение линий в колебательных спектрах столь сложных молекул, как родамины, к тем или иным типам колебаний без предварительного решения механической и электрооптической задач не представляется возможным. Основываясь на предложенной структурной модели молекул родамина, попытаемся все же идентифицировать линию $\sim 1650 \text{ см}^{-1}$ и дать толкование ее поведению в разных условиях эксперимента.

В эту область спектра могут попасть линии колебания карбонильной и карбоксильной связей ($\text{C}=\text{O}$) и ($\text{C}=\text{C}$). Первому предположению, однако, противоречит тот факт, что в принятой нами модели бензольное кольцо с карбонильной группой не сопрягается с ксантеновым скелетом и, следовательно, рассеяние на колебаниях этой группы не носит резонансного характера, вследствие чего не должно обнаруживаться в спектрах. Прямым указанием на правильность высказанных соображений являются данные об инфракрасных спектрах родаминов. Оказалось, что последние среди множества других полос содержат довольно интенсивные полосы, расположенные в области ~ 1715 и 1650 см^{-1} .³ Первая из них наверняка сопоставима с колебаниями карбонильной, вторая — карбоксильной связей. Это хорошо согласуется и с тем фактом, что весьма интенсивная линия 1655 см^{-1} присуща и спектру РСКР пиронина, в котором отсутствует карбонильная группа.

Обсуждаемые вопросы имеют прямое отношение к проблеме ароматичности органических соединений. Строгого определения ароматичности в литературе нет. Это свойство обычно сопоставляется со специфическими реакциями вещества. В них находит выражение выравненный порядок карбоксильных связей. При этом соответствующие колебания в силу возникающих динамических условий утрачивают характеристичность и линии в области около 1650 см^{-1} выпадают из спектра. Классическим примером является бензол и его замещенные. В том же можно убедиться и на соединениях других классов. Так, например, колебательные спектры скелета молекул фурана, пиррола, тиафена и индола, заведомо отличающихся ароматическими свойствами, простираются не далее, чем до $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$. В соответствии с этим пиронин, вероятно, нельзя относить к ароматическим соединениям. Ароматические свойства, по-видимому, нельзя приписывать и ксантеновому скелету родаминов [9, 10].

Ранее уже отмечалось, что переход РСКР \rightarrow РВКР сопровождается ощутимым повышением частоты рассматриваемой линии, которая, как кажется на достаточных основаниях, отождествлена нами с колебаниями карбоксильных связей ксантенового скелета исследованных красителей. В рамках предложенной модели этот факт получает простое истолкование: при электронном возбуждении, локализованном на ксантеновом скелете, ухудшается сопряжение, что всегда влечет за собой повышение частоты [10].

Будучи неплоскими в основном состоянии, молекулы родаминов в принципе могут изменить свою конфигурацию в результате электронного возбуждения. Причиной этого может быть изменение длины связей и углов между ними. С этой точки зрения можно было бы попытаться объяснить появление в спектре РВКР слабой линии 1710 см^{-1} , аналог которой отсутствует в спектре РСКР, приписав эту линию колебаниям карбонильной связи, интенсифицированным сопряжением в плоской конфигурации возбужденных молекул. Трудность такой интерпретации, однако, состоит в том, что в жестких образцах молекула при возбуждении, вероятно, не успеет изменить свою конфигурацию [14].

³ ИК спектры родаминов были получены И. В. Александровым для осажденных из спиртового раствора твердых слоев на приборе Перкин-Эльмер, модель 457.

В другом толковании линия 1740 см^{-1} приписывается составному колебанию $934+785=1719 \text{ см}^{-1}$. Неточное совпадение частот легко отнести за счет влияния ангармоничности. Слабое место такой интерпретации — сравнительно невысокая интенсивность комбинирующих колебаний (табл. 1).

При описании экспериментальных данных обращалось внимание на относительное усложнение спектра РВКР родаминов. Причиной этого может быть частичное разобшение системы π -электронов при возбуждении и сопутствующее ему снижение симметрии силового поля ядерного скелета. Аналогичное явление наблюдалось в спектре РСКР карбанионов антрацена [11]. В отдельных случаях могут обнаруживаться и компоненты снятого поля вырождения для некоторых типов колебаний [12]. Если все же верен сделанный нами вывод о плоской (или почти плоской) конфигурации возбужденных молекул родамина, то это означает, что в общую цепь сопряжения включается и бензольное кольцо с заместителями, вследствие чего и усложняется колебательный спектр. Нужно, наконец, считаться с возможностью образования под воздействием мощного резонансного излучения промежуточных продуктов с характерными для них новыми спектрами [13].

Обратимся теперь к интерпретации спектральных линий в области $1725-2275 \text{ см}^{-1}$. Вполне очевидно, что они обязаны своим происхождением обертонам и составным колебаниям. Никакой альтернативы этому толкованию нет. Более детальная схема их образования дается в табл. 2. В этой схеме взяты в расчет только самые интенсивные линии спектра. В частности, видно, что линия 2275 см^{-1} может быть получена в результате четырех, а линия 1990 см^{-1} — трех комбинаций, чем предположительно и объясняется их повышенная интенсивность по сравнению с другими линиями рассеяния второго порядка.

Таким образом, точные измерения частот колебательных линий в спектрах РВКР, в принципе, открывают возможность определения постоянных ангармоничности колебаний в возбужденных молекулах. До сих пор такую задачу удавалось решить только для систем Шпольского в поглощении. Однако метод спектров Шпольского имеет свои ограничения. В частности, его трудно применять к молекулам красителей.

В заключение заметим, что в двух случаях для родаминов 6Ж и «Полу-Б» нам удалось наблюдать одновременную генерацию двух полос с расстояниями около 600 и 730 см^{-1} соответственно. Это может быть связано с неоднородным уширением спектров поглощения и испускания замороженных матриц рассматриваемых красителей либо же со специфической формированием спектров усиления для случая структурированных спектров [15]. При низкой температуре спектры родаминов действительно обнаруживают отчетливую колебательную структуру [16].

Таблица 2

Возможная интерпретация обертонов и составных тонов в спектре РВКР родамина 6Ж

Комбинирующие колебания (частота в см^{-1})	Экспериментально наблюдаемые линии (частота в см^{-1})
$1134 + 612 = 1746$	} 1990 ср.
$1184 + 612 = 1796$	
$1370 + 612 = 1982$	
$1300 + 762 = 2062$	
$1300 + 775 = 2075$	
$1300 + 785 = 2085$	} 2275 ср.
$1184 \times 2 = 2368$	
$1184 + 1134 = 2318$	
$1184 + 1132 = 2316$	
$1184 + 1094 = 2278$	

Таким образом, спектроскопия РВКР является новым достаточно универсальным методом получения интересной, а иногда уникальной информации о различных свойствах возбужденных молекул.

Авторы благодарят П. П. Феофилова и А. С. Черкасова за обсуждение результатов.

Литература

- [1] Я. С. Бобович, А. В. Борткевич. *Опт. и спектр.*, 26, 1060, 1969; *Письма ЖЭТФ*, 11, 85, 1970; *Усп. физ. наук*, 103, 3, 1971.
- [2] J. Neergaard, J. Wienske. *Opt. Comm.*, 11, 261, 1974.
- [3] В. Л. Дербов, М. А. Ковнер, С. К. Потапов. *Вибронные спектры и междумолекулярные взаимодействия молекул, облученных интенсивным лазерным светом*. Препринт, Инст. теор. физики АН УССР, Киев, 1974.
- [4] Р. Б. Андреев, В. Д. Волосов, А. В. Горланов, А. А. Калинин, В. В. Любимов, И. Б. Орлова, В. Ф. Петров. *Ж. прикл. спектр.*, 17, 355, 1972.
- [5] И. В. Александров, Я. С. Бобович, В. Г. Маслов, А. Н. Сидоров. *Письма ЖЭТФ*, 17, 306, 1973; *Опт. и спектр.*, 35, 264, 1973.
- [6] И. В. Александров, Я. С. Бобович, В. Г. Маслов, А. Н. Сидоров. *Опт. и спектр.*, 37, 467, 1974.
- [7] А. Т. Филипенко, Л. И. Савранский, Нгуен Монг Шинь. *Ж. анал. химии*, 24, 460, 1969.
- [8] U. Kügger, R. Memming. *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.*, 78, 679, 1974.
- [9] К. К. Ингольд. *Механизм реакций и строение органических соединений*. ИЛ, М., 1959.
- [10] К. Кольрауш. *Спектры комбинационного рассеяния*. ИЛ, М., 1952.
- [11] И. В. Александров, Я. С. Бобович, В. Г. Маслов, А. Н. Сидоров. *ДАН СССР*, 221, 567, 1975.
- [12] Я. С. Бобович, А. В. Борткевич, М. Я. Центер. *Письма ЖЭТФ*, 20, 111, 1974; *Опт. и спектр.*, 38, 541, 1975.
- [13] М. И. Снегов, А. С. Черкасов. *Ж. физ. химии*, 48, 462, 1974.
- [14] П. П. Феофилов. *ДАН СССР*, 45, 387, 1944.
- [15] Б. С. Непорент, В. Б. Шилов, Г. В. Лукомский, А. Г. Спиро. *Chem. Phys. Lett.*, 27, 425, 1974.
- [16] В. Б. Шилов. Автореф. канд. дисс. Л., 1975.

Поступило в Редакцию 21 июля 1975 г.