

К ВОПРОСУ О ЛИНЕЙЧАТОЙ СТРУКТУРЕ СПЕКТРА ВТОРИЧНОГО СВЕЧЕНИЯ ЗАСТЕКЛОВАННЫХ РАСТВОРОВ КРИПТОЦИАНИНА

А. В. Борткевич, Я. С. Бобович и Н. М. Беляевская

Исследованы при большой дисперсии дискретные спектры вторичного свечения криптоцианина в застеклованных матрицах глицерина при температуре жидкого азота. По методу прессования вещества с КВг получен ИК спектр поглощения криптоцианина. Сопоставление частот в этих спектрах, а также результаты опытов, в которых положение возбуждающей линии лазера менялось путем изменения температуры стержня, доказывают, что дискретная часть спектров свечения вероятнее всего относится к резонансному ВКР по схеме переходов «сверху—вниз», т. е. отражает колебательные состояния верхнего электронного уровня. Высказаны некоторые соображения о структуре электронных полос поглощения сложных соединений и о механизме СКР. Рассмотрен также трехфотонный параметрический резонансный процесс генерации колебательных квантов нижнего электронного состояния.

Постановка задачи

В работе [1] двумя из нас в спектрах растворов криптоцианина в глицерине и спиртах наряду с широкими полосами люминесценции наблюдаются в испускании и поглощении достаточно узкие линии, интенсивность которых оказалась зависящей от положения указанных выше полос. На этом основании, а также в силу ряда других соображений, линии были отнесены к колебательным переходам в верхнем электронном состоянии, реализованным по механизму комбинационного рассеяния через нижнее промежуточное (виртуальное) состояние. Одна из задач настоящей работы заключалась в исследовании тех же спектров с помощью прибора с большой дисперсией с целью получения новой информации о явлении и, в частности, сведений о точном положении линий и оценок их ширины. С другой стороны, для надежного обоснования предложенной в [1] интерпретации понадобились независимые данные о колебательном спектре криптоцианина. Самым подходящим средством их получения был бы метод Шпольского применительно к поглощению. Пригодно также резонансное спонтанное комбинационное рассеяние (СКР) по обычной схеме переходов. Однако трудности подбора растворителя, обеспечивающего дискретное поглощение, и отсутствие в нашем распоряжении требуемых источников возбуждения не позволили провести ни один из этих экспериментов. Поэтому мы обратились к методу спектров ИК поглощения.

Действительно, линии резонансного СКР всегда, практически наполовину, деполаризованы [2, 3]. Это означает, что отвечающие им колебания, по крайней мере частично, активны в ИК области. Имеются также экспериментальные данные, доказывающие правильность этих соображений [4]. Вместе с тем различия в колебательных частотах переходов в нижнем и верхнем состояниях во многих случаях невелики. Например, в одном из исследованных в литературе красителей по методу Шпольского в поглощении и испускании — свободном фталоцианине — соответствующие частоты отличаются всего на $5\text{--}15\text{ см}^{-1}$ [5]. Дальнейшие сведения по этому вопросу можно найти в [6]. Так что сопоставление полученных в [1] спектров со спектрами ИК поглощения достаточно разумно.

Спектры комбинационного рассеяния

Спектры по-прежнему исследовались при температуре жидкого азота. Методика их возбуждения такова же, как в [1]. Спектральный прибор с плоской дифракционной решеткой с размером нарезанной площади $150 \times 140 \text{ мм}^2$ имел дисперсию 6 Å/мм и светосилу $1 : 6$.

На рис. 1 приведены типичные трехвспышечные спектры, полученные в интервале концентраций криптоцианина $0.5 \cdot 10^{-5} - 10^{-4} \text{ М/л}$. Новое в спектрах состоит в расщеплении одной из линий на компоненты 606 и 612 см^{-1} (аналогично тому, что наблюдается в ИК спектре, см. ниже),

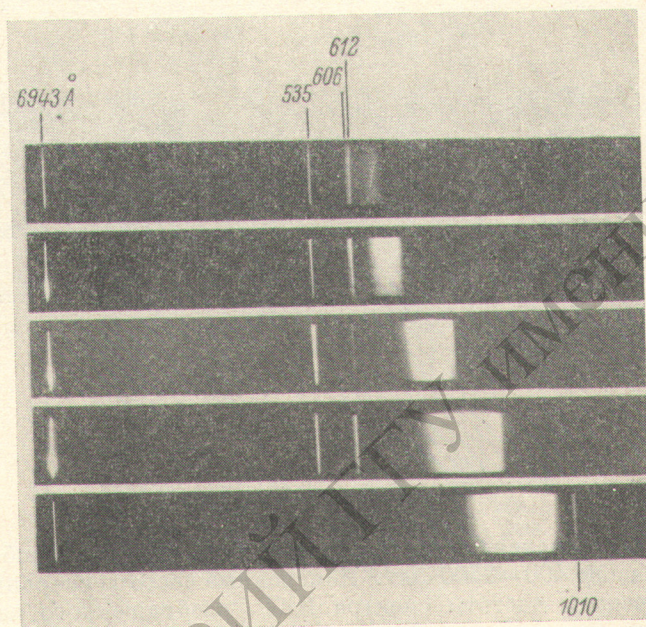


Рис. 1.

относительная интенсивность которых зависит от положения полосы люминесценции. Линия 535 см^{-1} обнаруживает тенденцию к одностороннему уширению (в сторону больших колебательных частот); симметрично уширена линия 1010 см^{-1} .

Спектры двух образцов с разными концентрациями криптоцианина были получены при возбуждении 6 вспышками и при самом форсированном режиме работы лазера. В результате в одном из них ($C = 0.5 \cdot 10^{-4} \text{ М/л}$) в коротковолновой части проявилась новая, практически бесструктурная широкая полоса люминесценции (рис. 2, а). Другой спектр ($C = 10^{-4} \text{ М/л}$) существенно обогатился более или менее диффузными линиями в испускании и поглощении (рис. 2, б).

Необычно широкие для вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) линии потребовали проведения контрольных опытов, прямо доказывающих принадлежность линий именно к комбинационному рассеянию. С этой целью частота возбуждающей линии рубина менялась путем изменения температуры стержня. В наших условиях смещение составило 4 см^{-1} . Оба спектра фотографировались один под другим на одну и ту же пленку при неподвижной кассете. Они приведены на рис. 3. Видно сме-

щение всех линий спектра, причем, как показали точные измерения, на ту же величину, что и возбуждающая линия. Это однозначно свидетельствует о принадлежности линий к рассеянию, а не к люминесценции.

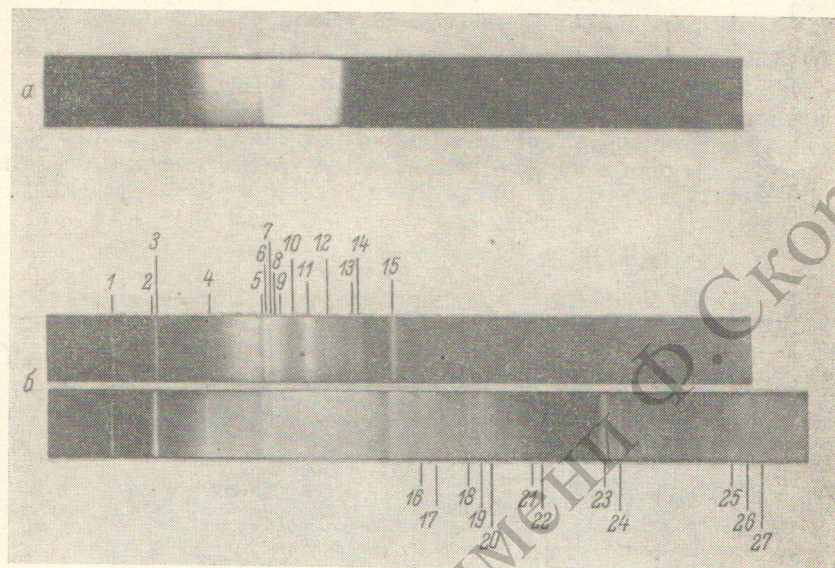


Рис. 2.

Инфракрасный спектр

Спектр исследовался по методу таблеток с КВг на приборе Хилгер Н-800 в диапазоне $400-2500 \text{ см}^{-1}$ ¹. Измеренные частоты собраны в таблице. Там же приведены частоты спектра ВКР, изображенного на рис. 2, б. Сопоставление показывает хорошее совпадение тех и других, хотя ИК

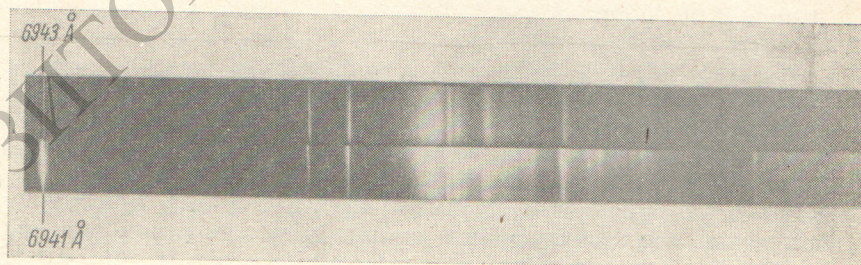


Рис. 3.

спектр, как обычно, богаче линиями. В то же время необходимо отметить, что частоты ВКР имеют всегда несколько меньшее значение. Это вполне укладывается в уже отмечавшееся соотношение между колебательными переходами в возбужденном и нормальном электронном состояниях.

¹ Авторы благодарят Е. К. Галанова за содействие в получении спектра.

Спектры ВКР и ИК поглощения криптоцианина

№ линии	Колебательные частоты (см ⁻¹), оценки интенсивности и ширины полос	
	ВКР	ИК
1	535 сл., резк.	464 ср., диф. 507 инт., диф. 537 оч. инт., диф. 575 инт., диф.
2	606 сл., резк.	615 ср., диф.
3	612 инт., резк.	625 инт., резк. 655 сл., диф.
4	700 сл., диф.	703 ср., диф. 758 оч. инт., диф.
5	785 инт. резк. (в поглощении)	792 оч. инт., диф.
6	800 оч. инт., диф. }	816 ср., диф.
7	807 сл., диф. (в поглощении)	
8	816 }	863 инт., диф.
9	831 } инт., диф.	
10	848 }	
11	870 инт., оч. диф.	950 сл., диф.
12	910 инт., оч. диф.	
13	940 сл., резк.	990 сл., диф.
14	950 оч. инт., диф. }	
15	1010 оч. инт., диф.	1040 инт., резк.
16	1055 ср., диф.	1079 инт., диф.
17	1075 ср., диф.	1114 инт., диф.
18	1132 сл., диф.	1141 инт., диф.
19	1150 ср., диф. }	1200 инт., диф.
20	1163 сл., диф. }	
		1214 инт., диф.
		1225 инт., диф.
21	1230 сл., диф.	1237 инт., диф.
22	1250 сл., диф.	1296 оч. инт., резк.
23	1343 инт., диф.	1327 сл., диф.
24	1365 сл., диф.	1373 оч. инт., резк. 1477 оч. инт., диф.
25	1548 }	1605 оч. инт., резк.
26	1563 } ср., диф.	
27	1585 }	
		2205 сл., диф.

Примечание. Нумерация линий ВКР та же, что и на рис. 2, б.

О поляризации линий

Поляризация линий комбинационного рассеяния, происходящего по обычной схеме, сопоставима с поляризацией актуальных электронных переходов в поглощении. В частности, типичные для спектров сильно линейно сопряженных молекул значения $\rho = \frac{1}{2}$ (при возбуждении естественным светом) свидетельствуют о преимущественной поляризации длинноволновой полосы поглощения вдоль оси сопряжения. Однако при рассеянии по схеме «сверху—вниз» следует сравнивать состояние поляризации в спектрах рассеяния и люминесценции.

Нами предпринята попытка получить поляризационные спектры ВКР криптоцианина. Ожидалось, что степень деполяризации всех линий должна быть близкой к $\frac{1}{3}$ (поскольку возбуждение производится линейно поляризованным светом). Спектры оказались полностью деполяризован-

проведенный Шорыгиным и Крушинским, в котором рассматривалось рассеяние внутри дискретной полосы поглощения и было показано, что совокупность колебательных уровней по их действию на интенсивность СКР можно заменить одним или несколькими эффективными уровнями на длинноволновом склоне полосы поглощения [12].

Не исключено вместе с тем, что иногда частотный ход интенсивности линий СКР и сам механизм рассеяния правильнее интерпретировать на основе концепции Непорента о четырех уровнях, учитывающей релаксационные процессы перестройки ядерной конфигурации при электронном возбуждении, и в качестве актуального рассматривать промежуточное, неустойчивое состояние этой модели [13, 14]. Последнее оправдывается весьма малыми временами жизни виртуальных состояний в акте рассеяния света и тем фактом, что размытие колебательных уровней, по-видимому, связано с приобретением молекулой избытка колебательной энергии при электронном возбуждении и с последующим разменом этой энергии по колебательным степеням свободы [15].

Трехфотонный параметрический резонансный процесс генерации колебательных квантов

На рис. 4 показана схема этого процесса, который аналогичен предложенному Кирсановым и Селиваненко [16], но отличается тем, что второй промежуточный уровень r_2 также рассматривается как резонансный и соответствующий колебательному возбужденному состоянию нижнего электронного состояния. Как и в любом другом параметрическом процессе, здесь существенно выполнение условия пространственно-временного синхронизма световых векторов всех трех полей (при инверсной заселенности). Поскольку в наших опытах освещение производится сфокусированным светом и рассеянный свет также имеет значительную апертуру, то всегда можно найти пучки, удовлетворяющие названному условию. Кроме того, для запуска такого генератора в начальный момент времени должны быть кванты $\hbar\omega_1$ и $\hbar\omega_2$. Первые дает полоса генерации красителя. Вторые могут рассматриваться как шумы. Обязательное условие заключается в том, чтобы каждый из переходов $r_1 \rightarrow r_2$ и $r_2 \rightarrow r_0$ был разрешен. Это означает, что такой процесс может рождать кванты света, одновременно активные в комбинационном рассеянии и ИК поглощении. Таким образом, центросимметричные системы, на которые распространяется альтернативный запрет, не будут работать по такому механизму. Так же как и для обычного двухфотонного резонансного комбинационного рассеяния, здесь имеется затруднение, состоящее в том, что возбуждающая линия в первоначальный момент времени (в случае криптоцианина) попадает на коротковолновой склон полосы поглощения. Следовательно, стоксовы линии должны сильно поглощаться. К тому же такой процесс может быть ответственным только за проявление колебательных уровней нижнего электронного состояния. Эффективность процесса требует точных теоретических оценок.

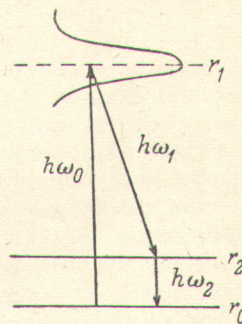


Рис. 4.

Литература

- [1] Я. С. Бобович, А. В. Борткевич. *Опт. и спектр.*, 26, 1060, 1969.
- [2] Я. С. Бобович, М. В. Волькенштейн. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 12, 553, 1948; *ДАН СССР*, 71, 1045, 1950; Я. С. Бобович, М. Я. Центер. *Опт. и спектр.*, 8, 45, 1960.
- [3] П. П. Шорыгин. Докт. дисс., Физико-хим. инст. им. Карпова, М., 1949.
- [4] И. Брандмюллер, Г. Мозер. *Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света*. Изд. «Мир», М., 1964.

- [5] Ф. Ф. Литвин, Р. И. Персонов. ДАН СССР, 136, 798, 1960.
- [6] Э. В. Шпольский. УФН, 71, 215, 1960; 77, 321, 1962; 80, 255, 1963.
- [7] Б. И. Степанов, А. Н. Рубинов. УФН, 95, 45, 1968.
- [8] W. E. K. Gibbs, H. A. Kellock. IEEE J. Quant. Electr., 4, 293, 19, 68; G. J. Farmer, B. G. Huth, L. M. Taylor, M. R. Kagan. Appl. Phys. Lett., 12, 136, 1968.
- [9] W. West, S. Pearce, F. Gram. J. Chem. Phys., 71, 1316, 1967.
- [10] M. Hersher, W. Chu, S. L. Stockman. IEEE J. Quant. Electr., 4, № 11, 954, 1968.
- [11] М. Я. Центер, Я. С. Бобович. Опт. и спектр., 16, 417, 1964.
- [12] Л. Л. Крушинский, П. П. Шорыгин. Опт. и спектр., 11, 24, 161, 1961.
- [13] Б. С. Непорент. ЖФХ, 30, 1048, 1956; Тр. ГОИ, 25, вып. 150, 3, 1957.
- [14] М. Я. Центер. Канд. дисс., ГОИ, Л., 1964.
- [15] В. П. Клочков. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1525, 1968.
- [16] Б. П. Кирсанов, А. С. Селиваненко. Опт. и спектр., 23, 455, 1967.

Поступило в Редакцию 30 сентября 1969 г.