

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ПРИКЛАДНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ
им. А.Н.СЕВЧЕНКО

С

**ОВРЕМЕННЫЕ ВОПРОСЫ
ОПТИКИ,
РАДИАЦИОННОГО
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ,
ИНФОРМАТИКИ,
РАДИОФИЗИКИ И
ЭЛЕКТРОНИКИ**

МИНСК, 1997 г.

ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ И ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВСКИХ КОМПЛЕКСОВ, ОХЛАЖДЕННЫХ В СВЕРХЗВУКОВОЙ СТРУЕ

И. М. Гулис, А. И. Комяк, К. А. Саечников, В. А. Цвирко

Исследования в области спектроскопии и фотофизики молекулярных систем всегда находились в центре научных интересов Л. В. Володько. В плане развития работ по влиянию молекулярных взаимодействий на спектроскопические характеристики молекулярных ансамблей на кафедре лазерной физики и спектроскопии БГУ, а позднее параллельно в лаборатории молекулярной фотоники, получен ряд результатов в области спектроскопии растворов сложных органических соединений (эффекты проявления неоднородного уширения и релаксационных процессов в полярных растворах, их влияние на фотофизику систем с переносом энергии электронного возбуждения, безызлучательные переходы, динамику фотопереноса протона).

Принципиально новые возможности в изучении механизмов спектроскопических процессов в молекулах и влияния межмолекулярных взаимодействий (ММВ) на эти процессы открылись с созданием в конце 70 — начале 80-х годов метода спектроскопии изолированных молекул, адиабатически охлажденных в сверхзвуковой струе [1].

Метод позволяет получить тонкоструктурные высокоинформативные электронно-колебательные спектры изолированных сложных молекул, характеризующихся низкими вращательными (1—5 К) и колебательными (5—30 К) температурами. При этом отсутствуют осложняющие факторы, обусловленные взаимодействием молекулы с окружением (матрицей). С другой стороны, непосредственно в сверхзвуковой струе могут целенаправленно формироваться связанные слабыми взаимодейст-

виями ван-дер-ваальсовские комплексы (ВдВК) исследуемых молекул с разнообразными атомными и молекулярными лигандами. Такого рода комплексы представляют собой исключительно удобные модельные системы для исследования спектроскопических проявлений ММВ. Действительно, путем вариации качественного и количественного состава лигандного окружения исследуемой молекулы (от простейших комплексов состава "1 молекула: 1 лиганд" до больших кластеров с множеством молекул лиганда, создающих окружение, подобное существующему в конденсированной фазе) можно моделировать воздействие окружения, причем в не слишком сложных системах вибронные спектры ВдВК остаются структурными, то есть высокоинформативными, позволяющими проследить весьма тонкие эффекты. С точки зрения фотофизики представляет интерес исследование сложного комплекса процессов, протекающих в вибронно-возбужденных ВдВК (внутримолекулярное перераспределение колебательной энергии между модами системы (ВКП), влияние комплексообразования на вероятности безызлучательных переходов из вибронных состояний, процессы колебательной преддиссоциации комплексов и др.).

В 1985 году в БГУ на кафедре лазерной физики была создана одна из первых в СССР установок для лазерной спектроскопии струйно-охлажденных молекул и ван-дер-ваальсовских комплексов, позволяющая регистрировать тонкоструктурные спектры возбуждения, спектры флуоресценции при селективном возбуждении определенных вибронных состояний, а также с наносекундным разрешением [2] регистрировать законы затухания флуоресценции.

Объектами исследования в экспериментальных работах, выполняемых с использованием этой системы, служили производные фталимида и антрацена, а также ван-дер-ваальсовские комплексы этих молекул с лигандами различных типов (атомные, молекулярные, полярные, неполяр-

ные). Целью исследований являлось выяснение особенностей формирования структурных вибронных спектров поглощения и испускания изолированных молекул, роли ММВ в формировании спектроскопических характеристик ВдВК, установление механизмов процессов преобразования энергии электронно-колебательного возбуждения в изолированных сложных молекулах и ВдВК.

Кратко резюмируем основные результаты работ в этом направлении.

Анализ спектров возбуждения, а также спектров флуоресценции производных фталимида, полученных при селективном возбуждении определенных вибронных состояний [3], позволил установить, что общая картина распределения интенсивностей в вибронном спектре определяется высокой активностью низкочастотной моды (200 см^{-1}). Наличие аминогруппы в аминопроизводных фталимида обуславливает высокую плотность колебательных состояний, что в свою очередь приводит к реализации внутримолекулярного колебательного перераспределения при необычно низком запасе колебательной энергии (400 см^{-1} , то есть два кванта упомянутой низкочастотной моды) [4]. При этом показано, что колебательное перераспределение может происходить с высокой вероятностью сохранения части запаса колебательной энергии в виде одного из квантов возбуждаемой обертоновой частоты. Отметим, что традиционным является представление о преобразовании запаса колебательной энергии в широкий набор составных частот (так как “темные состояния”), среди которых подансамбль состояний, содержащих определенную оптически активную моду составляет весьма малую часть. Наблюдающаяся в эксперименте “ступенчатая” ВКП с сохранением части энергии в оптически активной моде является проявлением роли запретов, в своей основе аналогичных Франк–Кондоновским, на большие изменения наборов колебательных квантовых чисел в процессе ВКП.

Показано, что благодаря высокому спектральному разрешению метода, анализ вибронных спектров позволяет анализировать тонкие эффекты изотопозамещения [5]. В частности, в дейтерозамещенных аминофталимидах оказываются спектрально различимыми изотопомеры, различающиеся не только числом замещенных на дейтерий атомов водорода аминогруппы, но и положением замещенного атома в аминогруппе. Предложен и обоснован новый механизм влияния изотопозамещения на частоты электронных переходов, не сводящийся к известному (реализующемуся через изменения значений нулевой колебательной энергии), а имеющий в своей основе изменения в распределении зарядовой плотности в молекуле.

Простейшими системами, позволяющими моделировать эффекты влияния межмолекулярных взаимодействий на спектроскопические и фотофизические характеристики молекул, являются ВдВК, включающие исследуемую молекулу и молекулу (атом) лиганда комплексообразователя. Ценную информацию об энергетике ММВ несут сдвиги вибронных спектров (частот полос 0—0-переходов) при образовании ВдВК. Отметим, что вследствие высокой структурности спектров в сверхзвуковой струе эти сдвиги легко могут быть определены из эксперимента с точностью порядка $1\text{—}3\text{ см}^{-1}$, что несравненно выше точности определения сольватохромных сдвигов в растворах. Нами построена теоретическая модель [6], позволяющая с точностью, соответствующей упомянутой точности эксперимента, рассчитывать величины сольватохромных сдвигов при образовании ВдВК полициклических углеводородов с атомами инертных газов, то есть комплексов, формируемых за счет дисперсионных взаимодействий. Показано, что высокая предсказательная точность модели обеспечивается учетом не только изменения поляризуемости молекулы при электронном возбуждении (чем ограничивались в предыду-

щих работах), но также изменением потенциалов ионизации и равновесных расстояний атомов лиганда от плоскости молекулы.

Экспериментально исследованы также более сложные ВдВК — комплексы производных антрацена и фталимида с молекулами спиртов, галогензамещенных углеводородов, высокополярных молекул (вода, аммиак, ацетонитрил). Идентифицированы комплексы различного, в том числе сложного состава, структурные изомеры комплексов [7]. Показано, что при образовании охлажденных в сверхзвуковой струе ван-дер-ваальсовских комплексов полярных молекул 9-цианоантрацена, 3-аминофталимида и 3-амино-N-метилфталимида с молекулами воды имеют место отчетливые проявления эффектов изотопозамещения в молекуле лиганда, выражающиеся в сдвигах частот 0—0-переходов на $5 — 7 \text{ см}^{-1}$, а также в изменениях частот внутримолекулярных колебаний [5].

Установлено, что в большинстве случаев “сольватохромные” сдвиги могут быть описаны с использованием представлений об универсальных ММВ, что согласуется с результатами работ Н. Г. Бахшиева [8,9], в которых продемонстрирована корреляция величин сдвигов, определенных нами экспериментально для комплексов 9-цианоантрацена с молекулярными параметрами лигандов — дипольными моментами и поляризуемостями.

В то же время обнаружено [10], что в некоторых комплексах дипольных сложных молекул с дипольными молекулами лигандов механизм формирования спектральных сдвигов может быть достаточно необычным. Так в комплексах 3-аминофталимида с водой, метанолом, аммиаком, ацетонитрилом спектральные сдвиги не описываются моделью, базирующейся на представлениях о формировании в основном состоянии ориентационно-упорядоченного комплекса и предсказывающей рост величины красного сдвига с увеличением поляризуемости и дипольного

момента лиганда. В частности, для ацетона, аммиака красные сдвиги аномально малы, а для ацетонитрила, имеющего наибольший дипольный момент, сдвиг оказывается синим. Предложена качественная модель, позволяющая объяснить экспериментальные результаты на базе представлений о возможности формирования в основном состоянии ориентационно-напряженных комплексов.

Из спектров флуоресценции изолированных молекул и ван-дер-ваальсовских комплексов, получаемых при селективном возбуждении на определенные колебательные подуровни верхнего синглетного состояния, а также из зависимостей квантовых выходов флуоресценции от запаса колебательной энергии может быть получена важная информация о механизмах преобразования энергии в вибронно-возбужденных молекулах и влиянии комплексообразования на эти процессы [11,12]. Такого рода исследования выполнены для комплексов производных антрацена с аргоном [11]. Проанализированы различные возможные механизмы влияния комплексообразования на вероятности интеркомбинационной конверсии; в частности, изменение за счет неидентичного сдвига уровней синглетной и триплетной подсистем резонансных условий для интеркомбинационной конверсии; колебательная преддиссоциация комплекса, приводящая к снижению запаса колебательной энергии сложной молекулы; преобразование части внутримолекулярной колебательной энергии в энергию межмолекулярных ван-дер-ваальсовских колебаний. Предложен и обоснован механизм влияния комплексообразования на вероятности безызлучательных переходов, заключающийся в индуцированном ван-дер-ваальсовскими модами колебательном перераспределении, приводящем к трансформации исходно возбуждаемых оптически активных (в электронно-колебательном переходе с нулевого колебательного подуровня основного состояния) состояний в оптически неактивные ("темные" состояния), характеризующиеся повышенной вероятностью

безызлучательного перехода на колебательные уровни триплетной подсистемы. Нерегулярный характер изменений квантовых выходов флуоресценции 9,10-дихлорантрацена при образовании комплекса с аргоном, имеющий место при возбуждении уровней с относительно низкими ($300\text{—}400\text{ см}^{-1}$) значениями колебательной энергии, однозначно свидетельствует о действии механизма, связанного с изменением резонансных условий. Рост квантовых выходов при больших запасах колебательной энергии связан с преобразованием внутримолекулярной энергии в энергию ван-дер-ваальсовских колебаний и/или с колебательной преддиссоциацией. Наблюдаемое для 9-цианоантрацена снижение квантовых выходов при комплексообразовании объясняется переводом заселенности с оптически активных на оптически неактивные уровни, что убедительно подтверждается имеющимися данными по сокращению длительности флуоресценции 9-цианоантрацена при переходе от холодной струи к парам, т. е. к условиям, при которых в возбужденном состоянии оказываются заселенными уровни, оптически неактивные в переходе с нулевого колебательного подуровня основного состояния.

В зависимости от запаса колебательной энергии в вибронно-возбужденных комплексах 9-CNA-Ar развивается ряд взаимно влияющих процессов, определяющих динамику перераспределения энергии в комплексе и ее спектроскопические проявления [13]. Уже при низких значениях $E'_{\text{кол}} = 215\text{ см}^{-1}$ включается эффективное ВКП, сопровождающееся переводом возбуждения на низкочастотные моды, что, в свою очередь, приводит к существенному повышению вероятностей безызлучательных переходов. При повышении $E'_{\text{кол}}$ до 377 см^{-1} спектр флуоресценции в результате ВКП формируется как результат наложения компонент, включающих спектр нерелаксированный, спектр, возникающий в результате перехода системы на “темные” состояния, образованные набором низкочастотных мод, включая ван-дер-ваальсовские, а также спектр испуска-

ния из состояний, в наборе колебательных квантов которых присутствует мода 215 см^{-1} (“ступенчатое” перераспределение). Кроме того, открывается канал колебательной преддиссоциации для менее устойчивого изомера. Ускорение колебательного перераспределения приводит к дальнейшему повышению вероятностей безызлучательных переходов. При возбуждении с $E'_{\text{кол}} > D_e$ для устойчивого изомера, даже в случае незначительного превышения границы диссоциации, имеет место практически полная диссоциация комплекса. Часть избытка $E'_{\text{кол}} - D_e$ может оставаться в образующейся свободной молекуле на уровнях, содержащих оптически активные моды комплекса. Диссоциация сопровождается резким повышением выхода флуоресценции системы за счет быстрого “транзита” через релаксированные состояния, характеризующиеся повышенными вероятностями безызлучательных переходов.

Наиболее полная информация о динамике процессов в струйно-охлажденных молекулах и комплексах может быть получена с использованием лазерно-кинетических методов. Учитывая, что ряд важнейших процессов в обсуждаемых системах имеет характерные времена, лежащие в пикосекундном диапазоне, для постановки кинетических экспериментов необходимы системы с пикосекундным временным разрешением. Весьма информативными являются методы нелинейной пикосекундной кинетической спектроскопии, имеющие много вариантов реализации, но единый общий принцип: воздействие на исследуемую систему парой импульсов с варьируемой временной задержкой. Достоинство этих методов заключается, в частности, и в том, что достигаемое временное разрешение не лимитируется временным откликом электронной системы регистрации, а определяется длительностями возбуждающего и зондирующего импульсов.

В настоящее время в нашей лаборатории создана система для регистрации кинетики сверхбыстрых процессов в молекулярных системах,

охлаждаемых в сверхзвуковой струе, обладающая временным разрешением 30 пс в сочетании со спектральным разрешением 2 см^{-1} . Непосредственно система предназначена для исследования процессов вращательного эха в ансамблях струйно-охлажденных молекул, однако принципиально может быть использована и для изучения динамики других сверхбыстрых процессов (ВКП, безызлучательные переходы, структурная реорганизация в молекулах и комплексах и т. п.). Принцип работы системы основан на регистрации зависимости интенсивности интегральной по времени флуоресценции системы от временной задержки между двумя последовательными интенсивными сверхкороткими импульсами. В условиях частичного насыщения населенностей состояний, участвующих в переходе, сигнал флуоресценции при таком двухимпульсном возбуждении определяется релаксационными процессами, произошедшими в системе во временном интервале между импульсами (релаксация заселенности, либо изменение распределения возбужденных молекул по ориентациям дипольного момента перехода, включая, например, периодическое восстановление исходного распределения, что лежит в основе явления вращательного эха).

Кратко опишем экспериментальную реализацию систем и узлов созданной установки для нелинейной пикосекундной спектроскопии.

Лазерная система включает задающий генератор (струйный лазер на красителе, накачиваемый излучением второй гармоники непрерывно накачиваемого АИГ: Nd^{3+} -лазера, работающего в режиме модуляции добротности и гибридной активно-пассивной синхронизации мод); трехкаскадный усилитель на красителе, накачиваемый излучением второй гармоники импульсного неодимового лазера с модуляцией добротности; систему выделения из двухкилогерцовой последовательности цугов пикосекундных импульсов задающего генератора 10-герцовой последовательности для последующего усиления одного из импульсов цуга; систему

временной привязки импульсов накачки усилителя к положению усиливаемого пикосекундного импульса; удвоитель частоты. Характеристики созданного источника: длительность импульса ~ 30 пс; спектральная ширина ~ 2 см⁻¹, диапазон перестройки — 280—305 нм (без удвоения частоты — 560—610 нм), частота следования 10 Гц, энергия одиночного импульса в УФ-диапазоне 20—100 мкДж (в зависимости от длины волны). Оптическая система установки обеспечивает возможность возбуждения объекта парой импульсов с варьируемой временной задержкой до 2 нс (по схемному решению — аналог интерферометра Майкельсона с компьютерно-управляемой оптической линией задержки), содержит систему ввода и фокусировки излучения в сверхзвуковую струю, блок светосбора с пространственным и спектральным фильтром.

Система регистрации сигнала реализована в двухканальном варианте с референтным каналом, необходимым в данной системе для коррекции флуктуаций интенсивности лазерного источника, которые с неизбежностью высоки вследствие наличия нескольких стадий нелинейного преобразования лазерного импульса. Сигнал флуоресценции от каждого импульса лазера регистрируется стробоскопическим измерителем, оцифровывается и накапливается в памяти компьютера как функция оптической задержки. Нормировка этого сигнала на интенсивность возбуждения осуществляется по специальной программе, позволяющей адекватно учесть нелинейную зависимость интенсивности частично насыщенного сигнала флуоресценции от интенсивности возбуждения. С целью улучшения отношения сигнал—шум результат усредняется по достаточно большому числу (порядка 100) сканирований линии задержки. Необходимость изложенной процедуры обработки сигналов определяется весьма высокими требованиями к точности измерений, вследствие того, что оцениваемый уровень сигнала, обусловленного вращательным эхо, составляет единицы процентов от фонового уровня. Здесь же подчеркнем,

что система пригодна и для проведения исследований динамики сверхбыстрых процессов самой различной природы (релаксации, квантовые биения и др.); при этом требования к точности измерения не столь жестки, как при измерениях фотонного эха, вследствие существенно большей амплитуды изменений сигнала со временем задержки.

В заключении еще раз отметим исключительно высокую информативность методов, основанных на измерении динамики процессов в изолированных сверххолодных молекулах. В частности, метод вращательно-го эха является весьма чувствительным к тонким изменениям пространственной структуры объекта и потенциально позволяет получать информацию об усредненном по времени распределении масс в системе для определенного колебательного состояния и обнаруживать изменения в этом распределении в ходе релаксаций, структурных перестроек, диссоциации. Информация такого рода важна для разработки физических принципов практических приложений в области фотохимии, селективной лазерохимии, лазерного разделения изотопов, сверхчувствительных и селективных аналитических методов.

Литература

1. D. H. Levy, L. Wharton, R. E. Smalley. *Acc. Chem. Res.*, 10 (1977) 1; A. H. Zewail. *Laser. Chem.*, 2 (1983) 55; D. H. Levy. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 31 (1980) 197
2. И. М. Гулис, К. А. Саечников, В. А. Цвирко. *Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 1, N 2* (1989) 19
3. И. М. Гулис, А. И. Комяк, К. А. Саечников, В. А. Цвирко. *ЖПС*, 50 (1989) 385
4. И. М. Гулис, А. И. Комяк, К. А. Саечников, В. А. Цвирко. *ЖПС*, 58 (1993) 58
5. И. М. Гулис, А. И. Комяк, К. А. Саечников. *ЖПС*, 64 (1997) 148
6. И. М. Гулис. *ЖПС*, 63 (1996) 43
7. И. М. Гулис, К. А. Саечников. *Весті АН БССР. Сер. фіз.-мат. нав.* N 6 (1989) 63
8. Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, 71 (1991) 948
9. Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, 72 (1992) 371
10. И. М. Гулис, К. А. Саечников. *ЖПС*, 61 (1994) 39
11. И. М. Гулис, А. И. Комяк, К. А. Саечников. *ЖПС*, 56 (1992) 793
12. И. М. Гулис, А. И. Комяк, К. А. Саечников. *ЖПС*, 60 (1994) 257
13. И. М. Гулис, А. И. Комяк, К. А. Саечников, Д. С. Умрейко, В. А. Цвирко. *ЖПС*, в печати.