

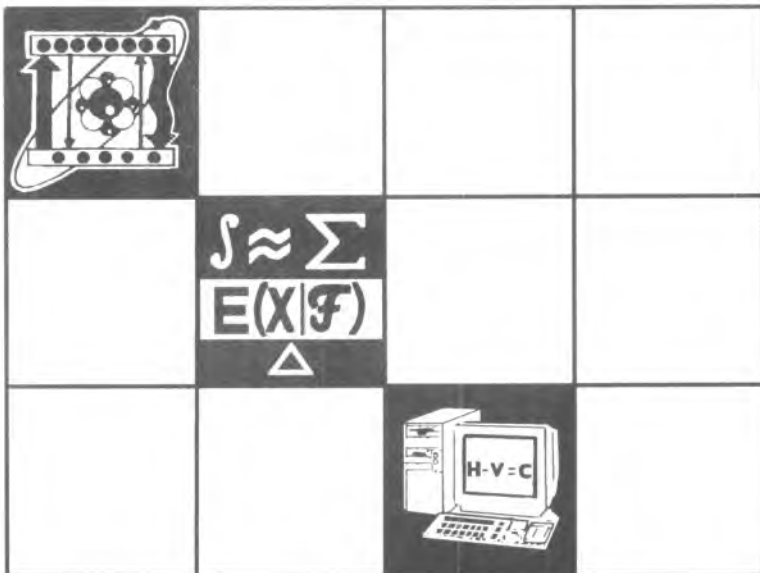
ВЕСТНИК БГУ

Научно-теоретический журнал
Белорусского государственного
университета

СЕРИЯ 1

Физика
Математика
Информатика

1/2007



7. Hodgkin A. L., Huxley A. F. // Ibid. Vol. 116. P. 449.
8. Chandler W. K., Meres H. // Ibid. 1965. Vol. 180. P. 788.
9. Gilbert D.L., Ehrenstein G. // Biophys. J. 1969. Vol. 9. P. 447.
10. Segal J. R. // Biophys. J. 1968. Vol. 8. P. 470.
11. Lakshminarayana N., Murayama K. // J. Membr. Biol. 1975. Vol. 23. P. 279.

Поступила в редакцию 08.06.06.

Дмитрий Сергеевич Афанасенков – аспирант. Научный руководитель – С.Н. Черенкевич.

Павел Михайлович Булай – младший научный сотрудник.

Тарас Николаевич Питлик – магистрант. Научный руководитель – С.Н. Черенкевич.

Сергей Николаевич Черенкевич – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой.

УДК 535.37

И.М. ГУЛИС, К.А. САЕЧНИКОВ

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ СПЕКТРОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ 9-ЦИАНОАНТРАЦЕНА ПРИ ИНТЕНСИВНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ В СВЕРХЗВУКОВОЙ СТРУЕ

A dynamics of the relaxation processes in excited vibronic states of 9-cyanoanthracene molecules has been studied by the method of nonlinear fine-structure spectroscopy of the isolated jet-cooled molecules. The intensity distribution in fluorescence spectra on excitation to the particular electronic vibrational sub-levels has been numerically simulated. Possible mechanisms of the processes have been discussed.

Высокая эффективность применения нелинейных методов в спектроскопии струйно-охлажденных молекул обусловлена, в частности, высокими значениями сечений поглощения в узких вибронных полосах, превышающими на два порядка и более соответствующие значения, характерные для уширенных контуров в растворах и газовой фазе.

Следует отметить, что информация о процессах, происходящих в струйно-охлажденных молекулах при интенсивном лазерном возбуждении, пока явно недостаточна, хотя она чрезвычайно важна в плане технологического применения лазерно-химических методов, так как их практическая реализация предполагает использование высоких, насыщающих переходы лазерных интенсивностей. Кроме того, информация такого рода необходима для развития и корректной интерпретации результатов нелинейных лазерно-спектроскопических методов.

В настоящей работе приведены результаты исследования динамики возбужденных состояний молекул 9-цианоантрацена (9-CNA) при интенсивном лазерном возбуждении в сверхзвуковой струе.

Экспериментальная установка [1–3] состоит из трех блоков: источника возбуждения, вакуумной системы и системы регистрации. Вторая гармоника лазера на АИГ: Nd^{3+} с модуляцией добротности (лазер LS-2124), частотой следования импульсов 10 Гц и длительностью импульса 9 нс используется для накачки твердотельного лазера на сапфире с титаном ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$). Твердотельный преобразователь «Титан» позволяет получать плавно перестраиваемое лазерное излучение в спектральном диапазоне от 714 до 900 нм с шириной линии излучения 5 см^{-1} . С помощью нелинейного кристалла КДП излучение основной частоты лазера на сапфире с титаном преобразовывалось во вторую гармонику. При максимальной энергии накачки 100 мДж импульсами второй гармоники лазера АИГ: Nd^{3+} энергия импульсов преобразованного излучения лазера $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ на длине волны 375 нм составляла 0,3 мДж. Энергия импульсов лазера накачки контролировалась системой контроля интенсивности и варьировалась путем изменения энергии накачки. Преобразованное лазерное излучение фокусировалось в сверхзвуковую струю. Вакуумная система с системой формирования ван-дер-ваальсовых комплексов аналогична описанной в [4, 5].

Спектры флуоресценции регистрировались малогабаритным спектрометром МС-01В оригинальной конструкции с многоэлементным фотоприемником на основе ПЗС-линейки ILX-511 (2048 элементов), чувствительность которого 370 ± 1000 нм, спектральное разрешение 0,3 нм. Следует отметить, что при использовании ПЗС-линейки для регистрации сигналов флуоресценции нет необходимости учитывать флуктуации интенсивности возбуждающего лазера (как, например, в системах, использующих метод счета фотонов [6]), так как регистрируется весь спектр флуоресценции от каждой вспышки лазера. Накопление информации от ряда последовательных возбуждающих импульсов осуществляется простым суммированием сигналов флуоресценции от соответствующих фотодиодов. Система регистрации позволяет производить измерения с накоплением сигнала вплоть до 30 с в одном измерении и вычитанием фоновых сигналов.

Испытания системы показали возможность уверенной регистрации спектров люминесценции в сверхзвуковой струе при использовании импульсно-периодических лазеров в качестве источника возбуждения при приемлемом времени накопления сигнала (~ 300 с) с разрешением $\sim 0,7$ нм, что достаточно для проведения анализа вибронной структуры спектров флуоресценции.

На рис. 1 представлены фрагменты спектров флуоресценции 9-CNA при лазерном возбуждении в полосу 0-0-перехода (а) и на колебательный подуровень 215 см^{-1} (б), записанные при низкой интенсивности возбуждения (нет насыщения по интенсивности электронно-колебательных переходов в поглощении). На рис. 2 приведены аналогичные результаты при интенсивном лазерном возбуждении. На спектрах обозначены линии, соответствующие переходам 0-0, 0-а, 0-б (а) и а-а, а-а+а, а-а+б (б) ($a=215 \text{ см}^{-1}$, $b=377 \text{ см}^{-1}$ – колебательные частоты первого возбужденного электронного состояния 9-CNA [6]). В работе [6] проанализированы спектры флуоресценции 9-CNA при возбуждении на различные колебательные подуровни. Результаты по спектрам поглощения и зависимостям квантовых выходов от частоты возбуждения приведены в [7].

Анализ распределения интенсивностей линий в спектрах флуоресценции показывает, что при переходе к интенсивному лазерному возбуждению существенным образом меняется характер распределения интенсивностей соответствующих вибронных полос в спектрах флуоресценции. Логично предположить, что формирование структуры спектров при интенсивном лазерном возбуждении существенным образом связано с эффектами повторного возбуждения электронно-колебательных состояний за

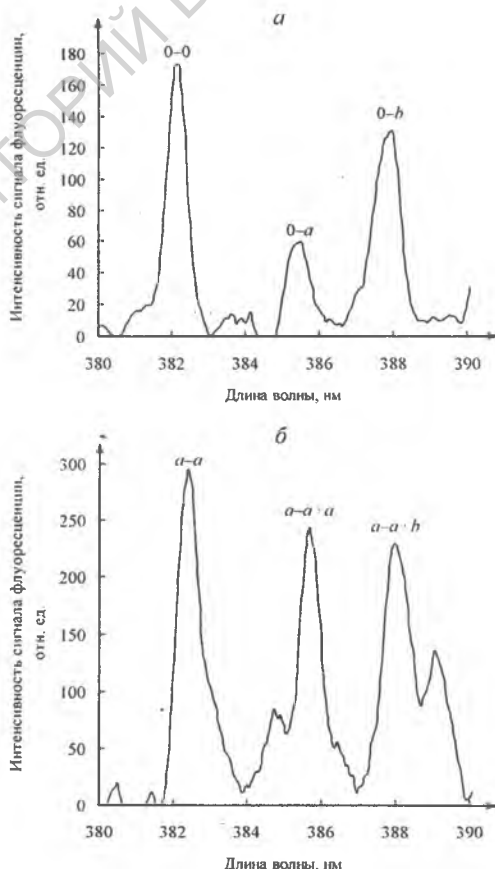


Рис. 1. Фрагменты спектров флуоресценции молекул 9-цианоантрацена при возбуждении в полосу 0-0-перехода (а) и на колебательный подуровень 215 см^{-1} (б) при низкой интенсивности возбуждения

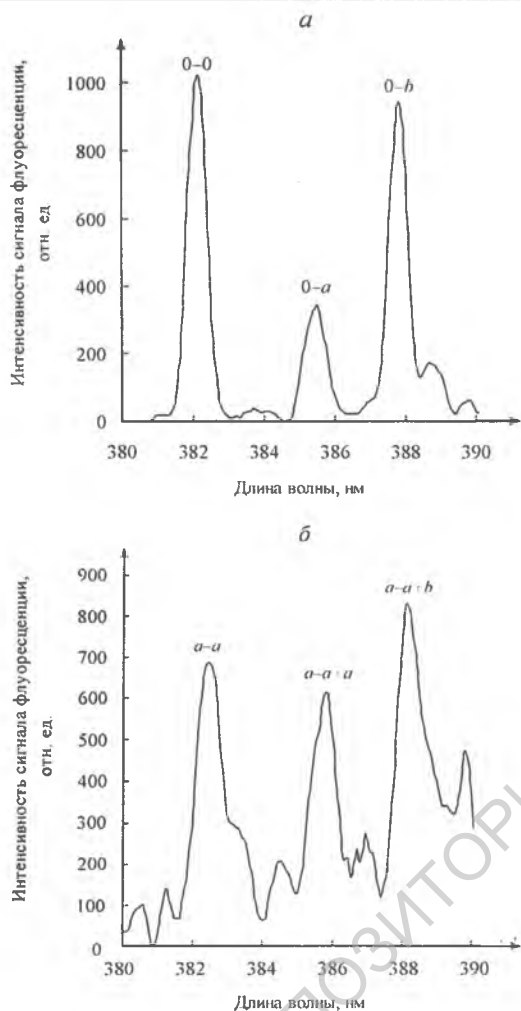


Рис. 2. Фрагменты спектров флуоресценции молекул 9-цианоантрацена при возбуждении в полосу 0-0-перехода (а) и на колебательный подуровень 215 см^{-1} (б) при высокой интенсивности возбуждения

ных колебательных подуровней основного электронного состояния. Дефекты колебательных частот в основном и возбужденном состояниях незначительны, поэтому при возбуждении частотой 0-0-перехода возможны переходы 0-0, $a-a$, $a+b-a+b$ и т. д., а при возбуждении частотой 0-a – переходы 0-a, $a-2a$, $b-b+a$, $b+a-b+2a$ и т. д. Распределение интенсивностей в результирующем спектре будет являться суперпозицией нескольких спектров, каждый из которых будет представлен в итоговом спектре с соответствующим «весом», определяемым вероятностью перехода с исходного возбужденного вибронного состояния на колебательные подуровни основного электронного состояния.

Схема, иллюстрирующая возможные варианты переходов при интенсивном возбуждении в частоту 0-0-перехода и 215 см^{-1} , представлена на рис. 3 а, б соответственно. Переходы 1, 2, 3, 4, 5 (а) и 1', 2', 3' (б) обозначают пути заселения колебательных подуровней нижнего электронного состояния, которые являются исходными заселенными состояниями для процессов последующего возбуждения на более высокие колебательные подуровни верхнего электронного состояния квантами той же частоты, что и для исходного возбуждения e (переходы e_1-e_3), с возможностью последующей люминесценции с этих колебательных состояний.

время, сравнимое с длительностью возбуждающего импульса, так как процессы внутримолекулярного колебательного перераспределения (ВКП), как было показано в [6], для вибронных уровней с $E_{\text{кол}} \leq 751 \text{ см}^{-1}$ не наблюдались. При рассмотрении механизмов формирования структуры спектров флуоресценции в случае интенсивного лазерного возбуждения, в частности в частоту 0-0-перехода и 215 см^{-1} , следует учитывать:

- флуоресценцию с непосредственно возбуждаемого уровня. Распределение интенсивности в этой компоненте должно совпадать с распределением интенсивностей в аналогичных спектрах флуоресценции при низкоинтенсивном лазерном возбуждении;
- флуоресценцию с более высоких вибронных подуровней возбужденного состояния, заселяемых в результате повторного возбуждения в течение длительности возбуждающего импульса с колебательных подуровней нижнего электронного состояния.

Таким образом, реализуется ситуация частично охлажденной молекулы с возможностью одновременного возбуждения как с уровня нулевой колебательной энергии, так и с других заселенных

В [6] показано, что при возбуждении в $E_{\text{кол}} > 751 \text{ см}^{-1}$ спектры флуоресценции содержат все признаки эффективного ВКП, реализующегося по «ступенчатому» механизму с заселением промежуточных по энергии внутримолекулярных уровней, активных в вибронных переходах с участием нулевого состояния. В частности, спектр флуоресценции с колебательного подуровня 1155 см^{-1} уже содержит все признаки эффективного ВКП. Однако поскольку в интервале $751 \div 1155 \text{ см}^{-1}$ общая интенсивность в спектре испускания невелика [6], то и не происходит сколько-нибудь значительного заселения колебательных подуровней нижнего электронного состояния. Можно предположить, что и вклад спектров флуоресценции, возникающих в результате поглощения с этих колебательных подуровней, в интенсивность суммарного спектра минимален. Вклад спектров флуоресценции с $E_{\text{кол}} \geq 1155 \text{ см}^{-1}$ можно учесть, придав больший вес «основному» спектру флуоресценции с нулевого колебательного подуровня, поскольку распределение интенсивностей в полосах спектра релаксированной флуоресценции близко к наблюдаемому при возбуждении в 0–0-переход.

В рамках высказанного предположения о структуре спектров флуоресценции при интенсивном возбуждении в частоту 0–0-перехода и на колебательный подуровень 215 см^{-1} результирующий спектр может быть приближенно смоделирован как сумма взятых с определенным весом спектров флуоресценции, полученных при возбуждении на $E_{\text{кол}} = 0, a, b, 2a, a+b, b+b$ и $E_{\text{кол}} = 0, 2a, a+b, 3a$ соответственно.

Моделирование проводилось для трех линий, находящихся в коротковолновой части спектра флуоресценции (см. рис. 1, 2), соотношение интенсивностей которых существенно меняется при переходе к интенсивному возбуждению. Кроме того, интенсивности линий корректировались с учетом спектральной чувствительности ПЗС-линейки в коротковолновой области спектра. Корректировка проводилась с использованием спектров флуоресценции [6], записанных при низких интенсивностях возбуждения. Вклад каждого составляющего спектра флуоресценции в суммарный спектр должен быть пропорционален населенности соответствующего колебательного уровня нижнего электронного состояния; он принимался пропорциональным интенсивности вибронной полосы в спектре флуоресценции с исходно заселяемого уровня. Расчеты показали, что при интенсивном возбуждении частотой 0–0-перехода вклад спектров флуоресценции с дополнительно возбужденных вибронных подуровней соста-

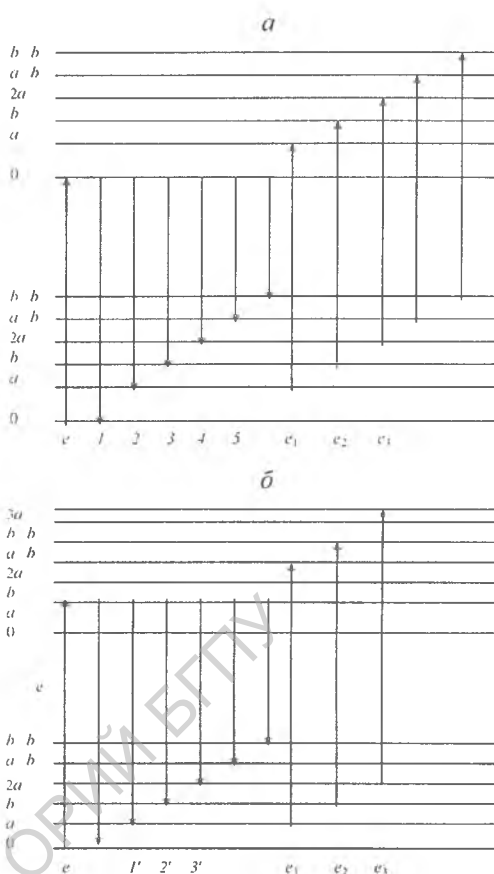


Рис. 3. Схема возможных вариантов переходов при интенсивном возбуждении в полосу 0–0-перехода (а) и на колебательный подуровень 215 см^{-1} (б)

вил 38 %, а при возбуждении в частоту 215 см^{-1} вклад спектра флуоресценции с уровня $a+b$ в три раза превышает вклад в результирующий спектр флуоресценции спектра с колебательного уровня a . Последнее, однако, не означает, что процесс повторного возбуждения идет только на колебательный подуровень $a+b$. Другие параллельно протекающие процессы могут приводить к появлению дополнительных полос при интенсивном возбуждении (безызлучательной дезактивации возбужденного состояния; ВКП; повторному возбуждению с участием «темных» состояний [6] в плотный континуум колебательных подуровней верхнего электронного состояния). В результате флуоресценции с колебательного подуровня 215 см^{-1} также заселяются и другие подуровни (рис. 3 б), учет спектров флуоресценции с которых способствовал бы проведению более точного моделирования.

Тем не менее общая картина динамики молекул в возбужденных состояниях при интенсивном лазерном возбуждении определяется рядом взаимодействующих процессов, приводящих к характерным спектроскопическим проявлениям:

- во-первых, «ступенчатым» перевозбуждением с последующей флуоресценцией с более высоких колебательных подуровней. В этом случае результирующий спектр флуоресценции является суперпозицией спектра флуоресценции с исходного возбужденного колебательного подуровня и спектров флуоресценции с более высоких колебательных подуровней, заселенных в результате процессов последующих возбуждений за время, сопоставимое с длительностью возбуждающего импульса. Эти эффекты наиболее ярко проявляются в высокочастотной части спектра;

- во-вторых, при возбуждении молекул на более высокие колебательные подуровни, а также в результате процессов последующих возбуждений, приводящих к заселению высоких колебательных подуровней, эффективно сказываются процессы ВКП, приводящие к перераспределению энергии в возбужденном состоянии и к заселению промежуточных по энергии внутримолекулярных колебательных подуровней (по «ступенчатому» механизму), активных в излучательных переходах.

Эти эффекты проявляются как увеличение пьедестала в спектре испускания, на котором надстроены полосы отдельных вибронных переходов. В этой связи представляют интерес предварительные результаты, полученные при исследовании спектров флуоресценции молекул 3-аминофталимида при интенсивном лазерном возбуждении в 0–0-полосу: спектр флуоресценции становится бесструктурным, что свидетельствует о доминирующем вкладе процессов ВКП в динамику процессов, формирующих результирующий спектр флуоресценции.

1. Воропай Е.С., Гулис И.М., Могильный В.В. и др. // Избранные научные труды Белорусского государственного университета: в 7 т. Т. 4. Физика / Отв. ред. В.М. Анищик. Мн., 2001.

2. Воропай Е.С., Гулис И.М. // Вестн. БГУ. Сер. 1. 2001. № 3. С. 24.

3. Гулис И. М. Лазерная спектроскопия. Мн., 2002.

4. Гулис И.М., Саечников К.А., Цвирко В.А. // Вестн. БГУ. Сер. 1. 1989. № 2. С. 19.

5. Гулис И.М., Саечников К.А. // Вестн. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук. 1989. № 6. С. 63.

6. Гулис И.М., Комяк А.И., Саечников К.А., Цвирко В.А. // ЖПС. 1998. Т. 65. № 2. С. 184.

7. Amirav A., Horwitz C., Jortner J. // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 88. № 5. P. 3092.

Поступила в редакцию 28.08.06.

Игорь Михайлович Гулис – доктор физико-математических наук, профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии.

Константин Алексеевич Саечников – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики БГПУ им. М. Танка.