**Баранов, Александр Васильевич.**

## Спектроскопия вторичного свечения сложных молекул и квази-нульмерных полупроводниковых наноструктур при резонансном двухфотонном возбуждении : диссертация ... доктора физико-математических наук в форме науч. докл. : 01.04.05. - Санкт-Петербург, 1998. - 47 с. : ил.; 21х15 см.

## Оглавление диссертациидоктор физико-математических наук в форме науч. докл. Баранов, Александр Васильевич

1. Введение.

Пусть в результате гиперкомбинационного рассеяния рассеивающий центр переходит из состояния i в состояние f. Тогда энергия излучения системы из случайным образом ориентированных N рассеивающих центров в единицу времени, интегрированная по всем направлениям и поляризациям рассеянного света, определяется выражением:

Р, f(E¿j = Nxl2 xa, ^ f (El), (1.1) где / - поток возбуждающих фотонов, а ст, ^ (EJ - поперечное сечение гиперкомбинационного рассеяния: о? >f =

8 ELEl

3 c'h где £l и £s - энергии возбуждающих и рассеянных фотонов, ePs и е°ь -единичные векторы поляризации рассеянного и возбуждающего света; р, а, т = х, у, z - оси в системе координат, связанной с центром; квадратичная поляризуемость (или гиперполяризуемость). В общем случае является тензором 3 ранга и имеет 27 независимых компонент, однако, при возбуждении гиперрассеяния двумя фотонами одинаковой энергии Е1 и при рассмотрении резонансных особенностей, ее можно представить в виде:

ALVl) =

E,-2EL~ihTJ(Eri~EL-ifirrt) где М\* = (ДМр\г) - матричные элементы проекции дипольного момента перехода из состояния г в состояние ( на ось р; г, индексы двух промежуточных состояний, а Гц - ширина перехода / -» / Выражение (1.3) также описывает РГРР при I = I В условиях точного двухфотонного резонанса (£8/ = 2Е^ становится эффективным процесс ДФЛ с реальным заселением уровня и с последующим излучательным распадом на нижележащие уровни. Распад может происходить на те же состояния, что и РГКР, формируя аналогичный спектр вторичного свечения с резонансными особенностями, описываемыми (1.3). Соответствие между РГКР и ДФЛ аналогично соотношению между РКР и люминесценцией: их относительный вклад в интенсивность вторичного свечения при двухфотонном возбуждении определяется релаксациоными параметрами состояния рргкр/рДфЛ = т2\*/Т,, где Т2\* и "П - времена чистой фазовой релаксации и релаксации населенности. В принципе, ширины полос в спектрах РГКР и ДФЛ различны: в первом случае спектральная ширина определяется шириной конечного состояния процесса, а во втором - шириной резонансного состояния При большой величине последней (молекулы в растворах) процессы могут быть разделены спектрально. Разделение также возможно при временных измерениях, когда длительность возбуждающих импульсов короче времени жизни резонансного состояния: РГКР имеет место только в момент действия импульса, а ДФЛ затухает со скоростью, определяемой временем жизни состояния Важно, что квазистационарные спектры обоих типов свечения несут аналогичную информацию об энергетическом спектре возбуждений системы и их взаимодействии, а сопоставление временной эволюции спектров дают сведения о динамике электронных возбуждений.

2. РГКР света сложными органическими молекулами.

2.1. Метод получения спектров РГКР.

К моменту начала работы экспериментальные наблюдения РГКР и РГРР молекулами в растворах отсутствовали. Известные спектры вторичного свечения молекул при резонансном двухфотонном возбуждении демонстрировали широкие полосы ДФЛ, поскольку обычно Т, ~ 103Т2. Это обстоятельство, а также низкая эффективность процесса РГКР даже при резонансном возбуждении, не позволяли наблюдать соответствующие спектры. В отсутствии экспериментальных данных создание адекватной модели РГКР молекулами, по-видимому, рассматривалось как мало актуальное. В этих условиях было предложено [3] использовать адсорбцию молекул на поверхности агрегированных наночастиц серебра в гидрозоле как новый метод наблюдения и исследования основных особенностей процесса РГКР молекулами. В этом случае используется локальное увеличение (до 102-103 раз) напряженности электромагнитного поля, действующего на молекулу вблизи поверхности металла при возбуждении в нем локальных плазменных колебаний (локальных плазмонов, ЛП), по сравнению с полем возбуждающего излучения. Этот эффект приводит к резкому увеличению эффективности нелинейных оптических процессов, в том числе гиперрелеевского и гиперкомбинационного рассеяния с фактором К(шр) ос | g(©L) |4 | д(юр) |2, где |д(ш01 и lg(®P)l описывают возрастание напряженности локального поля на частоте возбуждающего (coL) и рассеянного (юр) излучений. На примере РКР молекулами красителей было показано [1, 2, 8, 9], что при совпадении спектров возбуждения ЛП со спектрами поглощения молекул эффект может приводить к дополнительному возрастанию интенсивности РКР. То же справедливо и для РГКР, где суммарное возрастание интенсивности по сравнению с нерезонансным ГКР молекулами в растворах может достигать 8 порядков. Важно, что одновременно с этим эффектом адсорбция приводит к тушению люминесценции молекул (до 103 раз) из-за быстрой безызлу-чательной передачи возбуждения от молекулы металлу, таким образом, устраняя интенсивную люминесценцию из спектров вторичного свечения молекул [1-3]. Физической основой сосуществования этих двух эффектов адсорбции является существенное различие времен Ti и Т2 для молекул в растворах.

Использование этого метода позволило нам впервые продемонстрировать спектры РГКР органических молекул разных классов (ксантеновых, акридиновых, индигоидных, полиметиновых, пирилиевых и др.), имеющих длинноволновую полосу поглощения в области удвоенной энергии возбуждающих фотонов, при концентрации молекул в растворе С-Ю^-Ю"8 моль/литр [3-7, 11-13, 15-18]. Примеры спектров РГКР молекул, адсорбированных на частицах Ад в гидрозоле, приведены на рис. 2.1. В качестве ад-сорбата был использован гидрозоль серебра, полученный восстановлением

Ад20 в водном растворе водородом. Было показано, что принудительная агрегация частиц серебра при добавлении в золь ЫаС1 приводит к созданию системы с монотонно меняющимся спектром возбуждения ЛП от 400 нм до 1200 нм (вставка на рис. 2.1) при сохранении большого (до 102-103) усиления локальных электромагнитных полей и эффективного тушения люминесценции молекул. Необходимость возбуждения ЛП в области 1,06 мкм возникала из-за того, что в этих экспериментах для возбуждения РГКР ис

Стоксов сдвиг, 2Е/ - ЕЛ от )

Рис. 2.1. Спектры РГКР адмолекул: верху - пириллиевого красителя (С~10"7 моль/литр) и внизу - циоизомера перинафтотиоиндиго (С-10"6 моль/литр). На вставке -спектры экстинкции исходного (1) и агрегированного (2) гидрозолей Ад. пользовалось импульсное излучение акусто-оптически модулированного УА6:ЫсГ3 лазера с длинной волны 1,06 мкм. Для регистрации спектров использовался спектрометр ДФС-24.

Открывшиеся возможности сделали актуальными детальные экспериментальные исследования РГКР молекулами и разработку адекватной теоретической модели процесса. Для получения спектральных данных, допускающих сопоставление с уже известными параметрами молекул (электронные и колебательные спектры), помимо создания адсорбата с монотонно меняющимся спектром возбуждения ЛП необходимо было определить набор молекул, для которых адсорбция не приводит к существенному изменению параметров электронной и колебательной подсистем. Для решения

Рис. 2.2. Спектры РКР молекул Р6Ж: а) в твердом растворе КВг и б) адсорбированных на частицах Ад. Справа - сравнение спектра возбуждения РКР адмолекул Р6Ж (о - колебание 15.13 см"', х - его обертон 3015 см"1) со спектром ОФП Р6Ж в водном растворе. этой проблемы в предварительных экспериментах были изучены спектральные проявления адсорбционных сил. Спектры РКР и спектры возбуждения РКР адмолекул различных классов были сопоставлены со спектрами РКР, спектрами возбуждения РКР и спектрами ОФП этих молекул в обычных растворах или твердых растворах КВг [1,2,6,8,9]. Было установлено, что степень влияния адсорбции, определяется типом молекулы, а качественно картина спектральных проявления взаимодействий выглядит следующим образом: 1. При слабом взаимодействии меняются в основном релаксационные параметры электронного состояния адмолекулы (соотношение между Т1 и Т2\*), что не приводит к существенному изменению других параметров электронной и колебательной подсистем молекул; в этом случае спектры РКР и спектры возбуждения РКР (или спектры ОФП) адмолекул и молекул в растворах совпадают. 2. Увеличение взаимодействия приводит к изменению (сильное уширение и сдвиг) электронных переходов, в то же время колебательная подсистема не претерпевает заметных изменений; в результате этого, сравниваемые спектры РКР содержат одинаковое число полос, совпадающих по частотам, однако спектры возбуждения РКР адмолекул отличаются от спектров возбуждения РКР или от спектров ОФП молекул в растворах. 3. И наконец, при дальнейшем увеличении взаимодействия существенным образом меняются как электронная, так и колебательная подсистемы молекулы, что означает образование химической связи между молекулой и серебром. Впоследствии такая качественная картина была подтверждена другими исследователями, измерявшими энергию адсорбции некоторых из исследованных нами молекул. Таким образом, были установлены классы молекул, спектры РКР которых при адсорбции не менялись, а спектры возбуждения РКР адмолекул практически совпадали с аналогичными спектрами (или со спектрами ОФП) молекул в растворах, что показано на Рис. 2.2 на примере Родамина 6Ж. Такое поведение характерно для преобладания ЛП механизма усиления при адсорбции.

Отметим, что в спектрах вторичного свечения наряду с полосами РГКР наблюдалась интенсивная полоса с энергией 2EL (рис.2.1), которая, как было показано нами экспериментально, не связана с РГРР молекулами, а является сигналом гиперрелеевского рассеяния (ГРР) частицами Ад. Тогда изменение ее интенсивности определяется практически тем же коэффициентом усиления (К(юр)), что и РГКР, поэтому сигналы ГРР могут быть (и были) использованы в качестве внутреннего эталона для исследования вкладов молекулярных резонансов в интенсивность РГКР.

2.2. Экспериментальные исследования основных закономерностей РГКР молекулами.

Резонансный характер РГКР был продемонстрирован на примере гомологического ряда ксантеновых красителей (родамины), положение длинноволновой полосы поглощения которых меняется в области 2EL (0.53 мкм) при слабом изменении экстинкции. Мы наблюдали резкое возрастание интенсивности РГКР по мере приближения 2EL к энергии нижнего оптического перехода (Рис. 2.3).

Сопоставление спектров РГКР и спектров РКР, возбуждаемых излучением второй гармоники YAG:Nd+3 лазера (0.53 мкм), в фундаментальной и обертонной областях спектра показало, что в зависимости от симметрии хромофора молекулы возможны как совпадение спектров, так и заметные различия частот и относительных интенсивностей полос. Причем в случае молекул с хромофором, обладающим центром инверсии (перилен, трансизомеры индигоидных молекул), нам не удавалось зарегистрировать спектры РГКР молекул. Полученные данные инициировали разработку теории РГКР молекулами (Петров В.И. Опт. и Спектр. 59. 1985), в которой широко известная вибронная теория РКР Альбрехта (Albrecht A.C. J.Chem.Phys. 34, 1961) была обобщена на случай РГКР.

Остановимся коротко на основных приближениях, используемых в модели, и основных выводах. Вибронная структура энергетических состояний описывается в рамках адиабатического приближения, в котором волновая функция представляется как произведение волновой функции электронного состояния, параметрически зависящей от ядерных координат, и волновой функции колебательного состояния. Кроме того предполагается, что имеет место индуцированное смещением ядер герцберг-теллеровское

Энергия (103 см"1)

Рис. 2.3. Иллюстрация резонансного характера РГКР молекулами. Положение длинноволновых полос ОФП гомологического ряда ксантеновых красителей и удвоенной энергии возбуждающих фотонов, 2£ь На вставке -интегральная интенсивность РГКР в зависимости от сдвига между максимумом полосы ОФП и 2ЕЬ взаимодействие (Иа), которое приводит к смешению различных электронных состояний. В результате, аналогично поляризуемости, выражение для гиперполяризуемости можно представить в виде суммы трех членов:

Е, } =А+В+С. Первый член определяется франк-кондоновскими интегралами между колебательными состояниями электронных состояний, вовлеченных в процесс (А ~ кЛ, где к -силовая постоянная, а А -смещение равновесного значения ядерных координат при электронном возбуждении), и приводит к доминированию полос полносимметричных колебаний в спектрах РГКР в случае резонанса с переходом хорошо разрешенным в ДФП и ОФП. В случае совпадения начального и конечного состояний процесса член А также описывает РГРР. Второй член (В, герцберг-теллеровский член) пропорционален величине , где ДЕге - энергетический зазор между возбужденными электронными состояниями, смешиваемыми виб-ронным взаимодействием. Он приводит к увеличению интенсивности полос нелолносимметричных колебаний, активных в смешении, и, как правило, значительно меньше члена А. Этот член определяет спектр РГКР при резонансе со слабым или запрещенным во франк-кондоновском приближении двухфотонным переходом. По аналогии с РКР, следует ожидать, что этот член будет доминировать в процессе РГКР макрокристаллами, поскольку в этом случае Ая0. Член С описывает вклад взаимодействия электронно-возбужденных состояний с основным, который может быть существенен только в специальных случаях. Таким образом, теория предсказывает, что в процессе РГКР ДФП играет роль, аналогичную роли ОФП в процессе РКР. Поскольку правила отбора одно- и двухфотонных электронных переходов определяются симметрией состояний, а следовательно, и симметрией хромофора молекул, то из сравнительного анализа частот и интенсивностей полос в спектрах РКР и РГКР можно получать информацию не только о спектре электронных и колебательных возбуждений, но и об их симметрии, а также о симметрии хромофора.