

УДК 535.372

Людмила БЫКОВСКАЯ*, Сергей КУЛИКОВ*

СЕЛЕКТИВНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

(Представил К. К. Ребане)

На примере четырех полиметиновых красителей с использованием монохроматического (лазерного) возбуждения показано, что спектральные полосы этанольных растворов этих соединений при низких температурах содержат узкие бесфононные линии, замаскированные неоднородным уширением. По тонкоструктурным спектрам флуоресценции и возбуждения флуоресценции определены частоты молекулярных колебаний. Обнаружено, что полиметиновые красители в эталоне подвержены обратимым фотоиндуцированным трансформациям (при $T=4,2$ К), приводящим в результате монохроматического облучения к возникновению стабильных спектральных провалов в спектрах поглощения.

Данная работа содержит первые результаты наших исследований полиметиновых красителей в растворах при $T=4,2$ К методами селективной спектроскопии.

Полиметиновые красители, состоящие из полиметиновой цепи и гетероциклических остатков на обеих ее концах, отличаются от соединений ароматического типа и порфиринов, уже изученных методами селективной спектроскопии (см., напр., [1] и ссылки там), тем, что они находятся в растворах в катионной форме. Эксперименты с использованием монохроматического (лазерного) возбуждения показали, что спектральные полосы этанольных растворов полиметиновых красителей при низких температурах содержат узкие бесфононные линии, замаскированные неоднородным уширением. Кроме того, обнаружено, что эти соединения быстро выжигаются**.

1. Методика. Спектры исследуемых соединений регистрировались дифракционным спектрометром ДФС-24 при спектральном разрешении 0,05 нм. Флуоресценция возбуждалась перестраиваемым по частоте лазером на красителе с накачкой эксимерным лазером (с частотой повторения импульсов 12 Гц). В связи с тем, что образцы быстро выжигались, при записи спектров флуоресценции лазер медленно сканировался в небольшом спектральном интервале. Только в таких условиях удалось записать более одной (соответствующей наименьшей частоте колебаний молекулы) узкой линии в спектрах флуоресценции. Средняя энергия излучения на образце была 3—5 мДж/см², ширина линии генерации $\Delta\nu=0,3$ см⁻¹. Импульсный сигнал ФЭУ измерялся стробируемым интегратором. При записи спектров возбуждения флуоресценции лазер сканировался в диапазоне 540—680 нм. Точность измерения частотных интервалов в тонкоструктурных спектрах равнялась 5 см⁻¹. Все эксперименты проводились в оптическом криостате при $T=4,2$ К.

* Институт спектроскопии АН СССР. 142 092 Троицк, Московской обл.

** Данные исследования были начаты по просьбе М. В. Мелищук (ИФ АН УССР, Киев). Скорбя о кончине М. В. Мелищук, с согласия ее киевских коллег мы продолжили работу на предоставленных нам М. В. Мелищук красителях [2].

2. Спектры возбуждения флуоресценции. При использовании монохроматического излучения в спектрах возбуждения флуоресценции всех четырех соединений получена тонкая структура с большим числом узких линий, причем значительно более четкая по сравнению со спектрами флуоресценции. Это определяется, по-видимому, значительно меньшим влиянием выжигания на эти спектры. Время облучения образца лазерным светом на данной длине волны при записи спектров возбуждения флуоресценции примерно в 10^3 раз меньше, чем при записи спектров флуоресценции.

3. Спектры флуоресценции. В спектрах флуоресценции при селективном возбуждении также есть тонкая структура, однако выявить ее труднее из-за быстрого выжигания. Ослабление же интенсивности лазера в 10^3 раз приводило к ослаблению интенсивности флуоресценции ниже чувствительности нашей аппаратуры.

4. Анализ тонкоструктурных спектров позволил установить частоты колебаний молекул в основном и возбужденном электронном состоянии.

Спектры флуоресценции молекул I и III (рис. 1) при селективном возбуждении (рис. 2), по нашему мнению, содержат пики, соответствующие колебаниям молекул в основном, а молекулы IV — в возбужденном электронном состоянии. В последнем случае пики находятся на широкополосном фоне в области 0—0-перехода молекулы IV. Это объясняется тем, что возбуждение в данном случае осуществлялось выше 0—0-поглощения, и лазерная линия попадала в область нескольких (перекрывающихся в условиях неоднородного уширения) колебательных частот в поглощении, которые и проявляются в виде узких пиков в области 0—0-спектра флуоресценции [3]. Для красителя II спектры флуо-

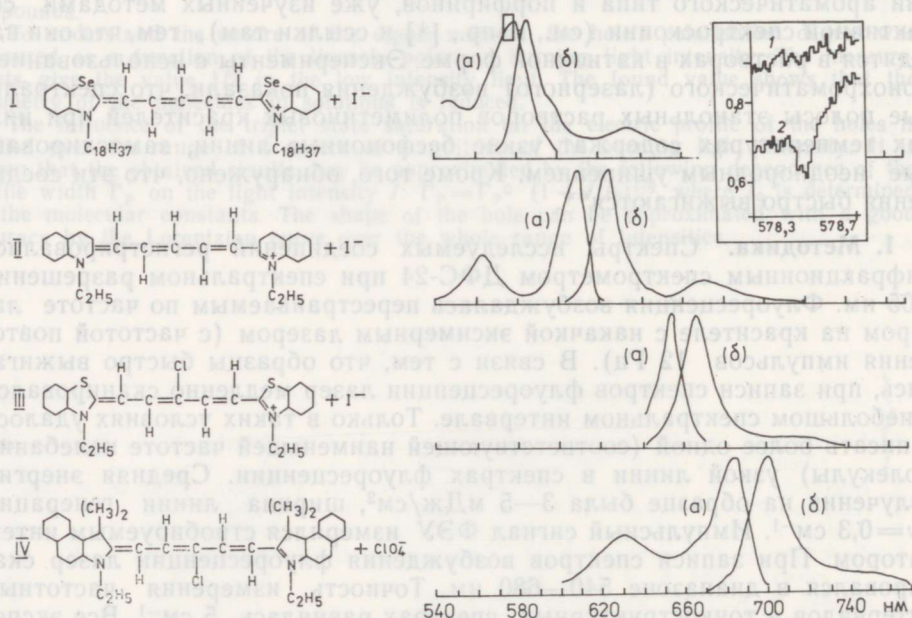


Рис. 1. Структурные формулы и спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) (при УФ-возбуждении, $\lambda = 308$ нм, на высокие вибронные подуровни) растворов полиметиновых красителей в эталоне при $T = 4,2$ К.

На выставке — участок спектра возбуждения флуоресценции до (1) и после (2) выжигания ($\lambda_{\text{рег.}} = 593$ нм, $\Delta\lambda_{\text{рег.}} = 1$ нм, $\Delta\nu_{\text{лаз.}} = 0,3$ см $^{-1}$, $P_{\text{лаз.}} = 5$ мДж/см 2).

ресценции при монохроматическом возбуждении в области 0—0-поглощения оставались такими же, как и при УФ-возбуждении на высокие вибронные подуровни. Это может быть обусловлено быстрым выжиганием.

Во всех тонкоструктурных спектрах присутствуют частоты, которые в силу их общности следует отнести к колебаниям полиметиновой цепи: $\Delta\nu \approx 165, 320, 1230, 1370, 1600 \text{ см}^{-1}$. Кроме того, молекулы I и II отличаются от молекул III и IV отсутствием Cl в цепи и имеют общую частоту $\Delta\nu \approx 400 \text{ см}^{-1}$, а схожие по строению гетероциклических остатков молекулы I и III имеют общую частоту $\Delta\nu \approx 345 \text{ см}^{-1}$. Эти результаты сопоставлений спектров позволяют сделать ориентировочное отнесение колебаний: $\Delta\nu = 400 \text{ см}^{-1}$ — колебания полиметиновой цепи, содержащей Cl, а $\Delta\nu = 345 \text{ см}^{-1}$ — колебания гетероциклических остатков, содержащих S (Se).

5. Выжигание. В ходе экспериментов установлено, что в спектрах этих соединений легко выжигаются провалы. В качестве примера на рис. 1 для красителя I приведен провал в спектре возбуждения флуоресценции на длине волны $\lambda = 578,5 \text{ нм}$. Ширина зафиксированного про-

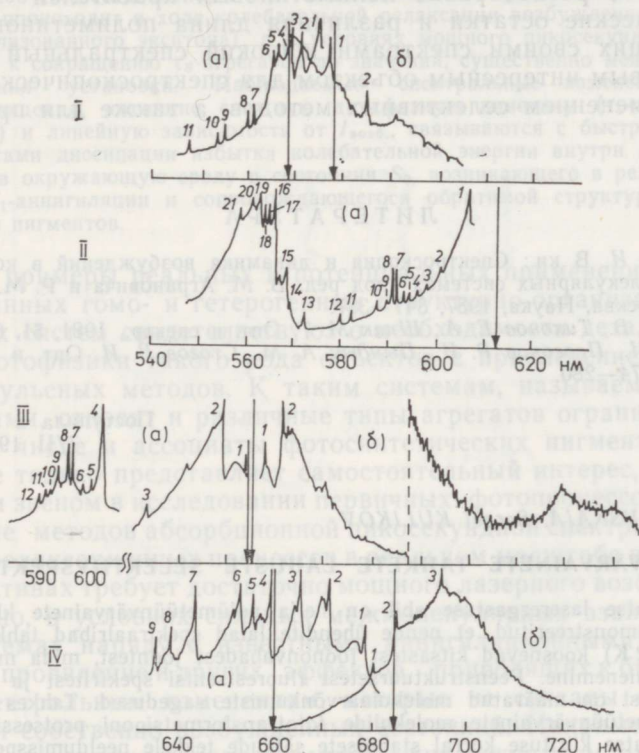


Рис. 2. Спектры возбуждения флуоресценции (а) и спектры флуоресценции (б) (при селективном возбуждении вблизи 0—0-перехода) растворов полиметиновых красителей в этаноле при $T = 4,2 \text{ К}$, $\Delta\lambda_{\text{возб.}} = 0,01 \text{ нм}$ ($0,3\text{--}0,2 \text{ см}^{-1}$), $\Delta\lambda_{\text{пер.}} = 0,05 \text{ нм}$:

- I (а) — $\Delta\nu = 158, 266, 321, 369, 383, 408, 568, 616, 793, 810, 1027 \text{ см}^{-1}$;
 (б) — $\Delta\nu = 158, 266 \text{ см}^{-1}$.
 II (а) — $\Delta\nu = 177, 316, 398, 443, 500, 534, 568, 576, 625, 697, 843, 917, 1171, 1234, 1248, 1338, 1369, 1394, 1441, 1490, 1591 \text{ см}^{-1}$.
 III (а) — $\Delta\nu = 17, 170, 502, 1239, 1332, 1371, 1427, 1467, 1506, 1583, 1603, 1638 \text{ см}^{-1}$.
 (б) — $\Delta\nu = 47, 175 \text{ см}^{-1}$.
 IV (а) — $\Delta\nu = 148, 297, 439, 562, 647, 729, 939, 1058, 1124 \text{ см}^{-1}$;
 (б) — $\Delta\nu = 446, 573, 741 \text{ см}^{-1}$.

вала существенно превышает ширину лазерной линии ($\Delta\nu=0,3 \text{ см}^{-1}$), что обусловлено относительно большим временем выжигания (15 мин) и возможным нагревом образца. Процесс выжигания носит обратный характер. При облучении образца белым светом (5 мин) провал быстро заплывает. Экспериментальные данные указывают на то, что по крайней мере обратная выжиганию фотореакция является одноквантовой. Для определения однородной ширины бесфононной линии и выяснения механизма выжигания требуются детальные исследования кинетики выжигания при более высоком спектральном разрешении. Однако уже сейчас в качестве механизма выжигания можно предположить перенос заряда внутри молекулы красителя с одного гетероциклического остатка на другой.

Таким образом, из первых приведенных выше экспериментальных результатов для полиметиновых красителей мы установили, что:

а) спектры растворов полиметиновых красителей в этаноле при $T=4,2 \text{ К}$ уширены неоднородно и содержат узкие бесфононные линии;

б) молекулы полиметиновых красителей подвержены обратимым фотоиндуцированным трансформациям (при $T=4,2 \text{ К}$) в этанольной матрице, приводящим при монохроматическом облучении к возникновению стабильных провалов в спектрах;

в) большое разнообразие полиметиновых красителей (различные гетероциклические остатки и различная длина полиметиновой цепи), перекрывающих своими спектрами широкий спектральный интервал, делает их новым интересным объектом для спектроскопических исследований с применением селективных методов, а также для практических целей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перонов Р. И. В кн.: Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах (под ред. В. М. Аграновича и Р. М. Хохштрассера). Москва, Наука, 1987, 341—387.
2. Мелищук М. В., Тихонов Е. А., Шпак М. Т. Опт. и спектр., 1981, 51, 6, 1002—1008.
3. Алышиц Е. И., Перонов Р. И., Пындык А. М., Стогов В. И. Опт. и спектр., 1975, 39, 2, 274—280.

Поступила в редакцию
7/II 1991

Ljudmila BOKOVSKAJA, Sergei KULIKOV

POLÜMETÜÜNVÄRVAINETE TÄHKETE LAHUSTE SELEKTIIVSPEKTROSKOOPIA

Monokromaatse laserergastuse abil on nelja polümetüünvärvainete klassi kuuluva ühendi näitel demonstreeritud, et nende ühendite laiad spektraalribad tahketes etanoolilahustes ($T=4,2 \text{ К}$) koosnevad kitsastest foononvabadest joontest, mida maskeerib mittehomoogeenne laienemine. Peenstruktuursetest fluorestsentsi spektritest ja fluorestsentsi ergastusspektritest on määratud molekulaarvõnkumiste sagedused. Tahkes etanoolis on avastatud polümetüünvärvainete molekulide fototransformatsiooni protsessid. Need viivad monokromaatse kiirituse korral stabiilsete sälkude tekkele neeldumisspektris.

Lydmila BYKOVSKAYA and Sergei KULIKOV

SITE SELECTIVE SPECTROSCOPY OF POLYMETHYNE DYE SOLID SOLUTIONS

Spectral bands of polymethyne dye — ethanol solutions at $T=4.2 \text{ К}$ contain narrow zero-phonon lines masked by inhomogeneous broadening. This conclusion is illustrated by four examples, where monochromatic (laser) excitation is used. Molecular frequencies have been determined by fine structure fluorescence and fluorescence excitation spectra. It is found that polymethyne dyes in ethanol are subjected to reversible photoinduced transformations (at $T=4.2 \text{ К}$). At monochromatic irradiation it results in the appearance of stable spectral holes in absorption spectra.