

УДК [535.34+539.291.1] : 547.973.733

Ю. ПАХАПИЛЛЬ

ФОТОВЫЖИГАНИЕ ПРОВАЛА В СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ МОНОМЕРА И ДИМЕРА ЭТИОПОРФИРИНА I В ОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ

(Представил К. К. Ребане)

Введение

Однородный спектр поглощения и излучения примесных молекул в твердотельных матрицах при гелиевых температурах состоит из узких бесфононных линий (БФЛ) и широких фононных крыльев [1]. Ширина чисто электронной БФЛ Γ при $T \rightarrow 0$ определяется временем энергетической релаксации T_1 , а при $T > 0$ — временем фазовой релаксации T_2 , обусловленным совместным действием энергетической и чисто фазовой релаксаций T_2^* : $\pi\Gamma = 1/T_2 = 1/2T_1 + 1/T_2^*$. Однородная структура спектров примесных молекул обычно скрыта более или менее сильным неоднородным уширением, вызванным статистическим разбросом частот вибронных переходов вследствие не вполне идентичного окружения введенных в матрицу молекул. Для изучения однородных контуров БФЛ, особенно чисто электронных, а также процессов релаксации широко используется метод фотовыжигания провала в неоднородно уширенных спектрах поглощения, возбуждения и люминесценции [2-7]. Данный метод мы используем для изучения тонкой структуры в спектре поглощения димеров и электрон-фононного взаимодействия в мономерных и димерных примесных молекулах этиопорфирина I (ЭП) в органических стеклах. Механизм фотохимического выжигания провала безметалльных порфиринов хорошо известен — в результате поглощения фотонов происходит поворот пары протонов внутри порфиринового кольца [8,9]. В случае ЭП, учитывая его симметрию D_{2h} , фототаутомеризация эквивалентна повороту молекулы на 90° .

Широкополосные спектры поглощения и флуоресценции под обычным (нелазерным) возбуждением ЭП в стеклах при 77 К исследовались ранее [10]. Было установлено, что в некоторых стеклообразных матрицах (петролейный эфир, метилциклогексан и их смесь с изопентаном) спектры поглощения и флуоресценции могут быть представлены в виде суммы двух спектров — спектра мономера и спектра димера. Применением высоких концентраций ЭП в растворе ($c \geq 3 \cdot 10^{-4}$ моль/м) при замораживании можно добиться того, чтобы почти вся примесь собралась в димерах.

Методика измерений

Провал в спектре пропускания (поглощения) выжигали с помощью дефокусированного луча непрерывного лазера на красителе фирмы «Spectra Physics», модель 375 (родамин 6Ж, ширина линии $\delta_L \approx 1$ см $^{-1}$,

при измерениях температурной зависимости $\delta_L \leq 0,2 \text{ см}^{-1}$), накачиваемого линией 5145 Å Ar⁺-лазера CR-12 («Coherent Radiation»). Контур провала в спектре пропускания измеряли с помощью монохроматора ДФС-24 с аппаратной функцией $0,4\text{--}0,7 \text{ см}^{-1}$ и лампы накаливания. Гелиевый криостат с объектом помещали между выходной щелью монохроматора и ФЭУ-106, работающим в режиме счета фотонов. Регистрирующая часть измерительной системы состоит из многоканального анализатора NTA-1024, ЭВМ EMG-666 и двухкоординатного самописца. Измеряемый спектр пропускания пересчитывали в спектр поглощения на ЭВМ. Растворы ЭП в смеси метилциклогексан—изооктан (МЦГ—ИО) в соотношении 1:1 готовили с концентрацией $(0,8\text{--}4) \cdot 10^{-4}$ моль/л. Плоскопараллельные кварцевые кюветы (толщина слоя 0,3—1,5 мм) с растворами погружали в жидкий азот, а после заморозки раствора перемещали в терморегулируемый гелиевый криостат. При температуре $T=4,2 \text{ К}$ объект выдерживали в жидком гелии, а при $T>4,2 \text{ К}$ температуру стабилизировали потоком паров гелия с точностью не хуже $\pm 2\%$ и измеряли угольным резистором с погрешностью $\pm 3\%$. Оптическая плотность A 0—0-полосы поглощения объектов на частоте выжигания составляла 0,1—1,0.

Результаты и обсуждение

Спектры поглощения и флуоресценции при неселективном возбуждении мономеров ЭП в стеклах при 4,2 К состоят из неоднородно уширенных полос с полушириной $100\text{--}150 \text{ см}^{-1}$. В матрицах Шпольского спектры ЭП более структурные с характерной для эффекта Шпольского мультиплетной структурой [11]. При лазерном возбуждении спектр флуоресценции мономера ЭП в стеклах приобретает линейчатую структуру [12], т.е. частично удается снять неоднородное уширение. Максимум 0—0-полосы в спектре поглощения одиночных молекул ЭП в стекле МЦГ—ИО при 4,2 К располагается около 6200 Å (рис. 1). При концентрации ЭП в растворе $\geq 10^{-4}$ моль/л в спектре поглощения замороженного объекта появляются новые полосы, самая длинноволновая из которых отстоит от максимума 0—0-полосы мономера на $200\text{--}250 \text{ см}^{-1}$ в сторону меньших частот (с полушириной $\approx 150 \text{ см}^{-1}$ в области 6280—6300 Å; рис. 1). По данным [10], эту полосу мы приписываем димерам ЭП. При селективном лазерном возбуждении ($\delta_L \approx 1 \text{ см}^{-1}$) в области 0—0-перехода димера в отличие от мономера в спектре флуоресценции димера ЭП при 4,2 К БФЛ нам обнаружить не удалось. Проблема, почему при селективном возбуждении в спектре флуоресценции димера БФЛ не наблюдаются, требует дальнейшего изучения.

Как видно из рис. 2, где приведены участки спектров поглощения мономера (М) и димера (D) ЭП в МЦГ—ИО при 4,2 К до и после облучения объекта лазером в 0—0-полосе с плотностью мощности $0,5 \text{ Мвт/см}^2$ в течение 10 с ($\lambda_b=6195 \text{ Å}$ для мономера, $\lambda_b=6290 \text{ Å}$ для димера), в результате облучения на частотах лазера в спектрах поглощения мономера и димера ЭП возникают устойчивые провалы с полушириной $\geq 1 \text{ см}^{-1}$. Полуширина провала определяется шириной лазерной линии выжигания. Отметим, что, по данным [13], однородная ширина БФЛ 0—0-перехода (определяемая по ширине провала в спектре возбуждения) одиночных молекул свободного порфина при 4 К составляет $0,02\text{--}0,1 \text{ см}^{-1}$ и димеров $0,03\text{--}0,15 \text{ см}^{-1}$ в зависимости от выбора стеклообразной матрицы.

При одинаковых дозах облучения при выжигании ($\approx 5 \text{ мДж/см}^2$) глубина ненасыщенного провала в спектре пропускания мономера составляет около 15%, а в спектре димера от 3 до 9%. Более эффективное

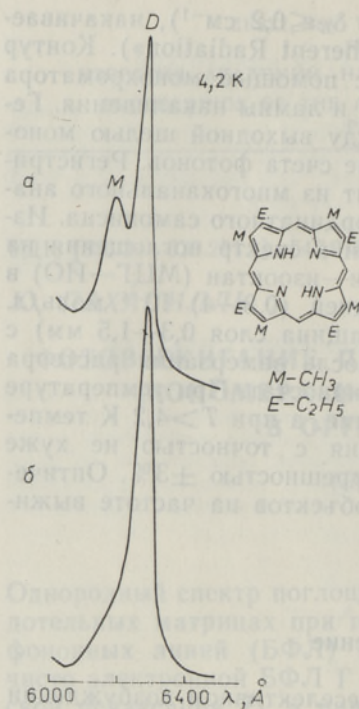


Рис. 1. Спектр поглощения в области 0—0-перехода мономера (М) и димера (D) этиопорфина I в стекле метилциклогексан—изооктан (1:1) при 4,2 К. а — $c \approx 1,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л, б — $c \approx 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

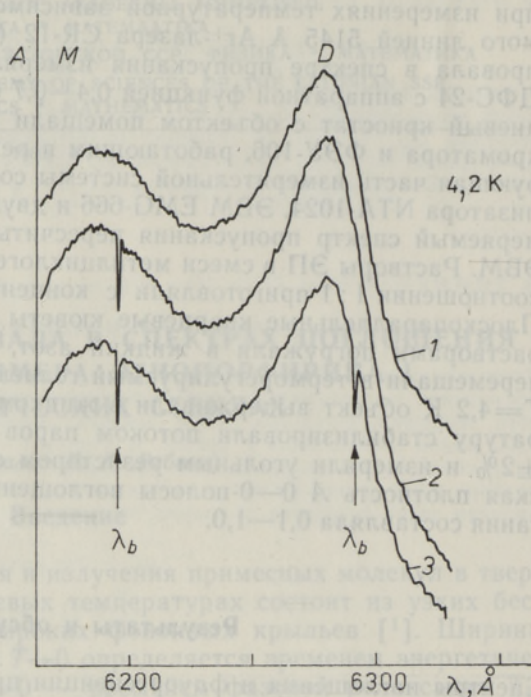


Рис. 2. Спектр поглощения в области 0—0-перехода мономера (М) и димера (D) этиопорфина I в стекле метилциклогексан—изооктан (1:1) при 4,2 К, $c \approx 1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л. 1 — до выжигания провалов; 2 — после выжигания в 0—0-полосе мономера, $\lambda_b = 6195$ Å, доза облучения ≈ 5 мДж/см²; 3 — после выжигания в 0—0-полосе димера, $\lambda_b = 6290$ Å, доза облучения ≈ 6 мДж/см².

выжигание одиночных молекул объясняется тем, что в случае димера электрон-фононное взаимодействие сильнее и БФЛ слабее, чем в случае мономера. Возникновение узкого провала в спектре поглощения димера ЭП показывает преимущество метода фотовыжигания перед селективным возбуждением флуоресценции. Измерения резонансной флуоресценции молекул в конденсированном веществе затруднены из-за рассеянного света [14].

В результате выжигания мы не обнаружили новых полос в спектрах поглощения мономеров и димеров ЭП в стекле МЦГ—ИО. Это и понятно, поскольку естественно считать, что при фототаутомеризации происходит перераспределение центров в пределах неоднородно уширенной полосы (в матрицах Шпольского наблюдаются сдвиги БФЛ порядка ≤ 100 см⁻¹ [8, 9]). С целью уточнения перераспределения фотопревращенных молекул мы провели выжигание провалов на нескольких частотах в 0—0-полосе. При малых дозах облучения (≤ 10 мДж/см²), когда выжигание происходит в основном через БФЛ, можно последовательно выжигать большое количество провалов без значительного заплывания ранее выжженных (рис. 3, а, б). При больших дозах облучения (1—3 Дж/см²) доля выжженных молекул возрастает за счет выжигания через широкие фононные крылья и в результате перераспределение примесей отчетливо проявляется. Почти полное заплывание заранее выж-

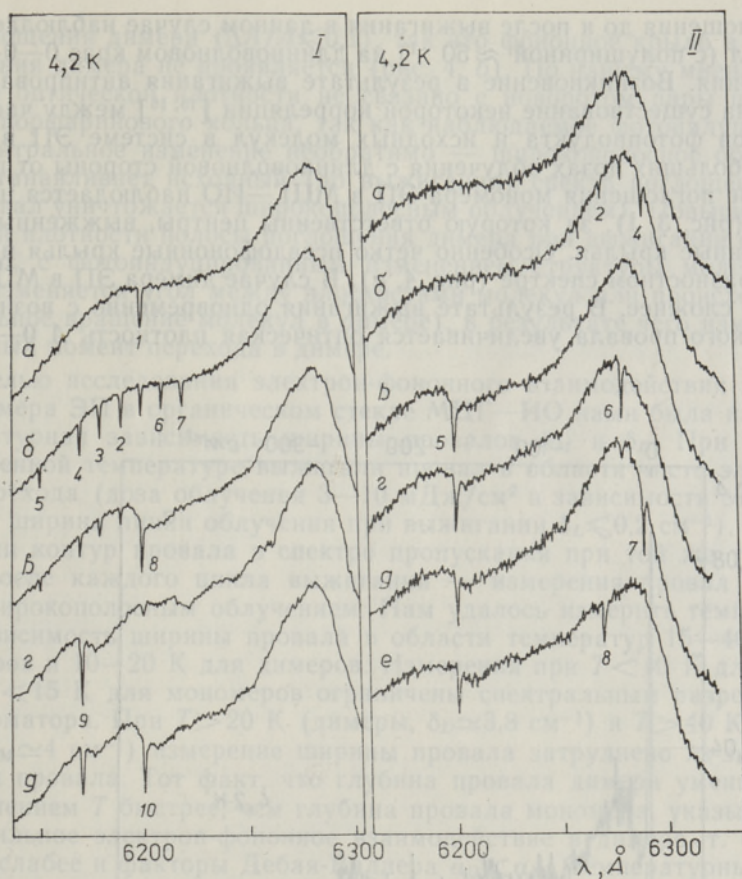


Рис. 3. Спектр поглощения в области 0—0-перехода мономера и димера этиопорфина I в стекле метилциклогексан—изооктан (1:1) при 4,2 К, $c \approx 1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. I — выжигание провала в области 0—0-перехода мономера; а, б — доза облучения 6—9 мДж/см²; в, г, д — доза облучения 2—3 Дж/см². II — выжигание провала в области 0—0-перехода мономера и димера; а, б — доза облучения 9—10 мДж/см²; в, г, д, е — доза облучения 1,5—3 Дж/см². Цифрами обозначена последовательность выжигания провалов.

женных провалов наблюдается при $\Delta\nu = \nu_{i+1} - \nu_i > 0$ до 200 см^{-1} , т. е. происходит обратная фототаутомеризация. В случае $\nu_{i+1} < \nu_i$ эффективность заплывания значительно меньше и быстро уменьшается при возрастании $\Delta\nu$. Следовательно, чисто электронные БФЛ поглощения фотопродуктов выжигания располагаются в основном в коротковолновом крае неоднородно уширенной полосы необлученного объекта. Отметим, что фотоиндуцированное заплывание провалов происходит в примеси димера несколько эффективнее, чем в случае мономера (рис. 3, I, з, д; II, д, е).

Мы исследовали также спектральное перераспределение выжженных молекул ЭП в эфире. При замораживании раствора ЭП в эфире получается стеклообразный объект только с одиночными центрами независимо от концентрации примеси (неоднородная ширина 0—0-полосы поглощения $\approx 100 \text{ см}^{-1}$). При выжигании провала в области 0—0-перехода наряду с равномерным распределением фотопродуктов в разности спек-

ров поглощения до и после выжигания в данном случае наблюдается антипровал (с полушириной ≈ 50 см^{-1}) на длинноволновом крае 0—0-полосы поглощения. Возникновение в результате выжигания антипровала указывает на существование некоторой корреляции [15, 16] между частотами переходов фотопродукта и исходных молекул в системе ЭП в эфире.

При больших дозах облучения с длинноволновой стороны от провала в спектре поглощения мономера ЭП в МЦГ—ИО наблюдается широкая полоса (рис. 3, I), за которую ответственны центры, выжженные через их фоновые крылья. Особенно четко псевдофоновые крылья проявляются в разностном спектре (рис. 4, а). В случае димера ЭП в МЦГ—ИО картина сложнее. В результате выжигания одновременно с возникновением узкого провала увеличивается оптическая плотность A 0—0-поло-

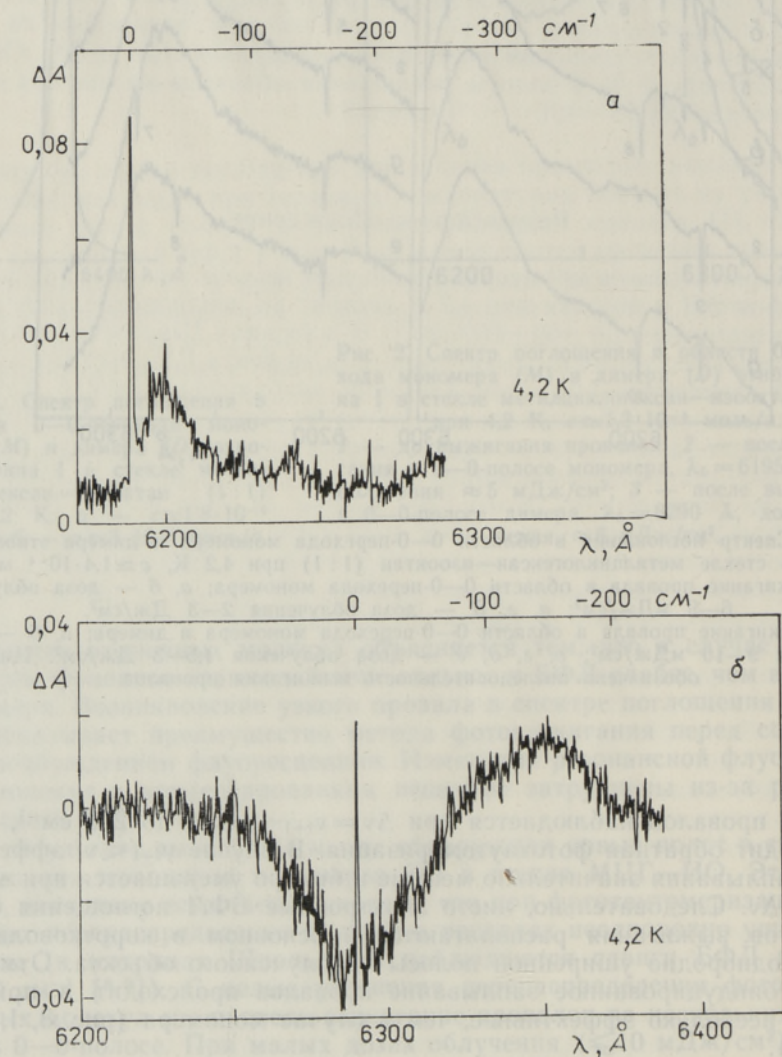


Рис. 4. Спектр выжигания в области 0—0-перехода мономера (а), $c \approx 0,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л и димера (б), $c \approx 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л этиопорфирина I в стекле метилциклогексан—изооктан (1:1) при 4,2 К. $\Delta A(\lambda) = A_1(\lambda) - A_2(\lambda)$, где $A_1(\lambda)$ — спектр поглощения до выжигания провала, $A_2(\lambda)$ — спектр поглощения после выжигания провала.

сы поглощения димера ($\Delta A/A \leq 0,1$), так что фоновое крыло в спектре выжигания димера не проявляется (рис. 4, б). По нашему мнению, увеличение оптической плотности не связано с поворотом пары протонов внутри порфиринового кольца, так как наблюдаемое фотоиндуцированное спектральное изменение необратимо — широкополосное облучение не восстанавливает исходный (до выжигания) спектр поглощения (узкий провал уничтожается широкополосным облучением). Повышение оптической плотности полосы поглощения димера при выжигании связано, вероятно, с фотоиндуцированным изменением структуры молекул димера (изменяется угол между плоскостями молекул или происходит относительное вращение молекул в димере), в результате чего изменяется дипольный момент перехода в димере.

С целью исследования электрон-фононного взаимодействия мономера и димера ЭП в органическом стекле МЦГ—ИО нами была измерена температурная зависимость ширины провалов δ_M и δ_D . При каждой определенной температуре выжигали провал в области чисто электронного перехода (доза облучения 3—10 мДж/см² в зависимости от температуры, ширина линии облучения при выжигании $\delta_L \leq 0,2$ см⁻¹), а затем измеряли контур провала в спектре пропускания при той же температуре. После каждого цикла выжигания — измерения провал уничтожали широкополосным облучением. Нам удалось измерить температурную зависимость ширины провала в области температур 15—40 К для мономеров и 10—20 К для димеров. Измерения при $T < 10$ К для димеров и $T < 15$ К для мономеров ограничены спектральным разрешением монохроматора. При $T > 20$ К (димеры, $\delta_D \approx 3,8$ см⁻¹) и $T > 40$ К (момеры, $\delta_M \approx 4$ см⁻¹) измерение ширины провала затруднено из-за малой глубины провала. Тот факт, что глубина провала димера уменьшается с повышением T быстрее, чем глубина провала мономера, указывает на более сильное электрон-фононное взаимодействие в димере, т. е. БФЛ димера слабее и факторы Дебая-Валлера $\alpha_D < \alpha_M$. Температурные зависимости представлены на рис. 5 в log-log шкале. Измеряемые значения ширины провалов можно аппроксимировать зависимостью $\delta \sim T^n$, где $n = 1,66 \pm 0,1$ для мономера и $n = 1,8 \pm 0,15$ для димера.

Рассмотрим, с чем может быть связано различие в ширинах провалов ($\delta_M = 1,2$ см⁻¹, $\delta_D = 3,8$ см⁻¹ при 20 К) и в их температурных зависимостях для мономера и димера. При низких температурах время энергетической релаксации T_1 для разрешенных переходов определяется скоростями излучательных и безизлучательных переходов и слабо зависит от температуры [1]. Температурная зависимость однородной ширины чисто электронной линии определяется изменением времени чисто фазовой релаксации T_2^* возбужденного электронного состояния. Увеличение однородной ширины 0—0-линии связано с увеличением плотности низкочастотных фононов в стеклообразной матрице при повышении температуры. Соударения этих фононов с возбужденными примесными молекулами приводят к дефазировке (утери «фазовой памяти») возбужденного электронного состояния и уменьшению времени жизни этого состояния [13, 17—20].

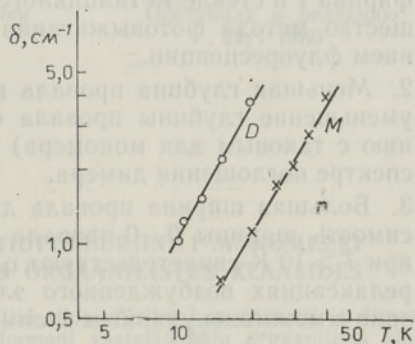


Рис. 5. Температурная зависимость ширины провала δ мономера (М) и димера (D) этиопорфирина I в стекле метилциклогексан—изеооктан (1 : 1) в log—log-шкале.

Одной из причин, обуславливающей ускорение как фазовой, так и энергетической релаксаций, может быть межмолекулярное взаимодействие в димерах [21]. При образовании димера из одинаковых молекул возбужденные электронные состояния (нас интересует состояние S_1) расщепляются на симметричные E_+ и антисимметричные E_- состояния. Величина расщепления $\Delta E = E_+ - E_-$ определяется силой взаимодействия между молекулами в димере. Учитывая наличие двух электронных состояний E_+ и E_- , в случае димеров появляется дополнительный канал дефазировки [22]. При температурах $kT \geq \Delta E$ фононы матрицы будут индуцировать обмен энергии (рассеяние фононов) между состояниями E_+ и E_- димера. Этот процесс приведет к сокращению времени фазовой релаксации и к увеличению однородной ширины чисто электронной линии.

Увеличение однородной ширины (ширины провала) димера по сравнению с шириной мономера может быть связано также с энергетической релаксацией. Если величина расщепления ΔE возбужденного электронного состояния S_1 димера меньше ширины неоднородного распределения молекул в матрице (по данным [10], в случае димеров ЭП такая ситуация и имеет место), то в предположении о непараллельности плоскостей молекул в димере, мы возбуждаем димеры как в состояние E_+ , так и в E_- . Следовательно, определенный вклад в уширение провала могут внести и безызлучательные переходы $E_+ \leftrightarrow E_-$, уменьшающие время жизни состояния E_+ . Этот механизм уширения отчасти определяет разницу в ширинах провалов димера и мономера при низких температурах $kT < \Delta E$, когда рассеяние фононов между E_+ и E_- энергетически маловероятно.

Вышеприведенное обсуждение уширения провала димера и мономера верно в случае, если измеряемая ширина провала определяется только однородной шириной чисто электронного перехода, т. е. на ширину провала не влияет флуктуационное уширение или спектральная диффузия (зависимость ширины провала от времени цикла выжигания — измерения [5, 19, 23–26]). При наших измерениях ширины провалов длительность цикла выжигания — измерения составляла ≈ 5 мин.

Выводы

1. Хотя БФЛ в спектре флуоресценции димера при селективном возбуждении не проявляются, методом фотовыжигания провала удастся исследовать тонкую структуру спектров поглощения димера этиопорфирина I в стекле метилциклогексан — изооктан. Это показывает преимущество метода фотовыжигания провала перед селективным возбуждением флуоресценции.
2. Меньшая глубина провала в спектре поглощения димера и быстрое уменьшение глубины провала с повышением температуры (по сравнению с таковым для мономера) свидетельствуют о более слабых БФЛ в спектре поглощения димера.
3. Большая ширина провала димера и различная температурная зависимость ширины 0—0-провала у мономера и димера этиопорфирина I при $T > 10$ К свидетельствуют о более быстрой фазовой и энергетической релаксациях возбужденного электронного состояния димера, что связано с межмолекулярным взаимодействием в димере.
4. В спектрах выжигания димера этиопорфирина I проявляется индуцированное лазерным облучением изменение структуры димера, выраженное в виде роста коэффициента поглощения.

Автор благодарен К. К. Ребане, Э. Липпмаа, Я. Кикасу и И. Сильдосу за ценные замечания, а также А. М. Шульге за предоставление этиопорфирина I.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ребане К. К. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов. М., «Наука», 1968.
2. Гороховский А. А., Каарли Р. К., Ребане Л. А. Письма в ЖЭТФ, **20**, вып. 7, 474—479 (1974); Gorokhovskii, A. A., Kaarli, R., Rebane, L. A. Opt. Commun., **16**, № 2, 282—284 (1976).
3. Kharlamov, B. M., Personov, R. I., Bykovskaya, L. A. Opt. Commun., **12**, № 2, 191—193 (1974).
4. de Vries, H., Wiersma, D. A. J. Chem. Phys., **72**, № 3, 1851—1863 (1980).
5. Rebane, L. A., Gorokhovskii, A. A., Kikas, J. V. Appl. Phys., **B29**, № 4, 235—250 (1982).
6. Small G. J. In: Modern Problems in Condensed Matter Sciences. Vol. 4. Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems (Eds. Agranovich, V. M., Hochstrasser, R. M.). North-Holland, Amsterdam, 1983, 515—554.
7. Friedrich, J., Haarer, D. Angew. Chemie (Int. Ed. in English), **23**, № 2, 113—140 (1984).
8. Соловьев К. Н., Залесский И. Б., Котло В. Н., Шкирман С. Ф. Письма в ЖЭТФ, **17**, вып. 9, 463—466 (1973); Котло В. Н., Соловьев К. Н., Шкирман С. Ф., Залесский И. Е. Изв. АН БССР. Физ. Матем., № 3, 99—107 (1974).
9. Völker, S., van der Waals, J. H. Mol. Phys., **32**, № 6, 1703—1718 (1976).
10. Дворников С. С., Соловьев К. Н., Цвирко М. П. Ж. прикл. спектроскопии, **38**, вып. 5, 798—803 (1983).
11. Соловьев К. Н., Шкирман С. Ф., Егорова Г. Д. Вопросы радиофизики и спектроскопии. М., 1970, 49—61; Юдина О. С., Персонов Р. И. Биофизика, **19**, вып. 1, 41—44 (1974).
12. Романовский Ю. В., Быковская Л. А., Персонов Р. И. Биофизика, **26**, вып. 4, 621—627 (1981).
13. Thijssen, H. P. H., Dicker, A. I. M., Völker, S. Chem. Phys. Lett., **92**, № 1, 7—12 (1982); Thijssen, H. P. H., Völker, S., Schmidt, M., Port, H. Chem. Phys. Lett., **94**, № 6, 537—539 (1983).
14. Rebane, K. K., Avarmaa, R. A. Chem. Phys., **68**, № 2, 191—200 (1982).
15. Völker, S., Macfarlane, R. M. IBM J. Res. Develop., **23**, № 5, 547—555 (1979).
16. Kikas, J., Rätsep, M. Phys. status solidi (b), **112**, № 2, 409—415 (1982).
17. Gorokhovskii, A. A., Rebane, L. A. Opt. Commun., **20**, № 1, 144—146 (1977).
18. Rebane, L. A. In: Proc. Int. Symposium «Ultrafast Phenomenon in Spectroscopy». Tallinn, 1979, 89—112.
19. Гороховский А. А., Кикас Я. В., Пальм В. В., Ребане Л. А. Изв. АН СССР. Сер. физ., **46**, № 5, 952—956 (1982).
20. Hayes, J. M., Stout, R. P., Small, G. J. J. Chem. Phys., **74**, № 8, 4266—4275 (1981).
21. Fulton, R. L., Gouterman, M. J. Chem. Phys., **35**, № 3, 1059—1071 (1961); **41**, № 8, 2280—2286 (1964).
22. Burland, D. M., Zewail, A. H. In: Advances in Chemical Physics. Vol. 40 (Eds. Prigogine, Rice, S. A.). New York, Wiley, 1979, 369—484.
23. Rebane, K. K. J. Luminescence, **31/32**, Part II, 744—749 (1984).
24. Breinl, W., Friedrich, J., Haarer, D. J. Chem. Phys., **81**, № 9, 3915—3921 (1984).
25. Molenkamp, L. W., Wiersma, D. A. J. Chem. Phys., **83**, № 1, 1—9 (1985).
26. Кривоглаз М. А. Ж. эксперим. и теор. физ., **88**, вып. 6, 2178—2184 (1985).

Институт химической и биологической физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
22/I 1986

J. PAHAPILL

SPEKTRAALNE AUGUPÕLETAMINE ETIOPORFÜRIINI I MONOMEERI JA DIMEERI NEELDUMISSPEKTRITES ORGAANILISTES KLAASIDES

Spektraalse augupõletamise meetodi abil on uuritud etioporfüriini I monomeeri ja dimeeri neeldumisspektrite peenstruktuuri ja elektroni—foononi vastastikmõju orgaanilises klaasis metüülsükloheksaan-isooktaan (1:1). Aukude laiause temperatuuriline sõltuvus näitab, et dimeeri ergastatud elektronolekus toimub faasirelaksatsioon kiiremini kui monomeeri juhul. Selle põhjuseks on dimeeri elektronolekute lõhenemine molekulidevahelise vastastikmõju tõttu.

SPECTRAL HOLE BURNING IN THE ABSORPTION SPECTRA OF ETIOPORPHYRIN I MONOMER AND DIMER IN ORGANIC GLASSES

Spectral hole burning has been used for the studies of fine structure and electron-phonon interaction in the absorption spectra of etioporphyrin I monomer and dimer impurity molecules in the methylcyclohexane-isooctane (1:1) organic glass. The temperature dependence of 0-0 hole depth indicates that in the dimer absorption spectrum no-phonon lines are weaker and the Debye-Waller factor is smaller than in the monomer spectrum. We were not able to observe no-phonon lines in the fluorescence spectrum of etioporphyrin I dimers at 4.2 K under selective 0-0 excitation ($\delta_L \approx 1 \text{ cm}^{-1}$). The difference in temperature dependence of hole widths δ_M , δ_D at 10-40 K temperatures, and the larger value of δ_D at a given temperature (e.g., $\delta_M \approx 1.2 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_D \approx 3.8 \text{ cm}^{-1}$ at 20 K) provides evidence for a more rapid optical dephasing in the excited electronic states of dimers in comparison with the monomer. This is caused by splittings of the excited electronic states as a result of intermolecular interaction in the dimers. We used laser-induced hole filling measurements to investigate the redistribution of photoproducts of monomer and dimer molecules. In the hole burning spectra we observed laser-induced changes of dimer structure, expressed by increased optical density.