

УДК 535.34 : 547.97

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ
ЭТАНОЛЬНОГО РАСТВОРА 1,3,3,1', 3',
3'-ГЕКСАМЕТИЛ-5,5'-ДИНИТРОИНДОКАРБОЦИАНИНОВОГО
КРАСИТЕЛЯ

Гудялис В. В., Дагис С. П., Минцявичюс В. Ю., Славенас Ю. Ю.,
Стрецьките Г.-В. И.

Методом пикосекундной поляризационной спектроскопии исследованы вращательные релаксации молекул 1,3,3,1',3',3'-гексаметил-5,5'-динитроиндокарбоцианинового красителя в этаноле.¹ Показано, что в растворе концентрации 10^{-4} моль·л⁻¹ побочный максимум на коротковолновом крыле основной полосы поглощения соответствует поглощению более крупным молекул — димеров. Обнаружено, что в отличие от мономеров вращательное движение димеров зависит от природы аниона.

Растворы красителей обычно имеют сложный контур электронных полос поглощения. Наряду с главным максимумом присутствует побочный — коротковолновый, природа которого связывается с различными факторами [1]: избирательным возбуждением определенных типов вибраций скелета молекул, изомеризацией молекул, а также образованием димерной формы красителя. Последнее явление — димеризация при определенных концентрациях — наглядно просматривается для растворов полиметиновых красителей [2].

Молекулы красителя в растворе совершают хаотическое движение. Поглощение линейно поляризованного излучения приводит к возникновению оптической анизотропии. После прекращения возбуждения ориентация молекул разрушается с временем вращательной релаксации $\tau_{вр}$. Очевидно димеры, обладающие большим моментом инерции, чем мономеры, будут вращаться медленнее, т. е. $\tau_{вр}(\text{дим}) > \tau_{вр}(\text{мон})$. Таким образом, измерение $\tau_{вр}$ молекул может дать полезную информацию при изучении спектров поглощения, а также при исследовании влияния среды на оптические свойства молекул.

В качестве исследуемого объекта нами выбран краситель I с анионами J⁻ и двухвалентным анионом мономерной кислоты $\text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$.

Для измерения времен вращательной релаксации молекул красителя мы использовали методику наведенного дихроизма, подробно описанную в [3].

Исследуемый раствор возбуждался ультракоротким импульсом второй гармоники ИАГ : Nd³⁺ лазера (длительность импульса $\tau_n = 16$ пс, интенсивность 40^6 Вт·см⁻²). Зондирование производилось второй гармоникой неодимового лазера ($\lambda_{зонд} = 532$ нм), либо первой стоксовой компонентой ВКР лазера ($\lambda_{зонд} = 562$ нм). Зондирующее излучение проходило через скрещенные поляризаторы, между которыми была помещена кювета с исследуемым раствором. Плоскость поляризации возбуждающего излучения составляла угол 45° по отношению к плоскости поляризации зондирующего излучения.

Возбуждающий импульс вызывал анизотропию поглощения, временной ход которой определялся по измерению пропускания системы при различных задержках зондирующего импульса относительно возбуждающего. Пропускание такой системы T выражается как функция времени задержки t

$$T \sim \exp \left[2t \left(\frac{1}{\tau_{вр}} + \frac{1}{\tau_s} \right) \right] = \exp \left(\frac{t}{\tau'} \right),$$

¹ В дальнейшем краситель I.

где τ_a — время электронной релаксации возбужденного состояния молекулы, а τ' — временная константа спада пропускания, определяемого экспериментом. Это соотношение позволило по экспериментально полученному значению τ' определить либо $\tau_{вр}$, либо τ_a .

Для изучения свойств мономерных и димерных молекул в растворе в качестве красителя мы выбрали I по следующим соображениям. Время электронной релаксации данных молекул измерено нами по методике [4] $\tau_a \geq 3 \cdot 10^{-9}$ с.

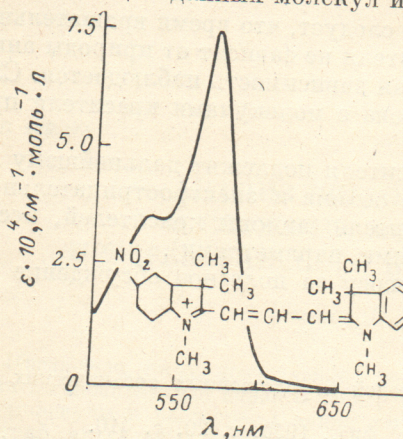


Рис. 1.

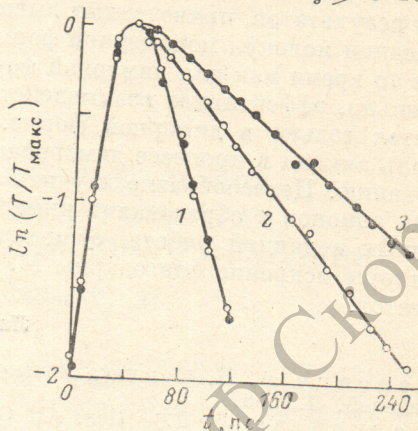


Рис. 2.

Кружки — для красителя с анионами J^- , точки — для красителя с анионом $CH_2(COO)_2^{2-}$; кривая 1 — при зондировании $\lambda_{зонд} = 562$ нм, кривые 2 и 3 — при зондировании $\lambda_{зонд} = 532$ нм. τ , пс: 1 — 42, 2 — 107, 3 — 160.

Так как значения времен вращательной релаксации молекул красителей в мало-вязких растворах не превышают 300 пс [2, 3, 5], т. е. $\tau_{вр} \ll \tau_a$, то $\tau_{вр} \approx 2\tau'$. Это позволило на основании экспериментально определенных τ' однозначно определить $\tau_{вр}$.

На рис. 1 приведен стационарный спектр поглощения этанольного раствора исследованного красителя, концентрация которого была 10^{-4} моль · л $^{-1}$. При облучении растворов красителя ультракороткими импульсами с $\lambda_{возб} = 532$ нм эффективно просветлялась вся полоса поглощения. Интенсивность возбуждающего излучения не превышала 10^7 Вт · см $^{-2}$, а зондирующего — 10^5 Вт · см $^{-2}$. Такие условия возбуждения и зондирования исключали погрешности из-за нелинейных эффектов в растворе красителя [3]. Зондирование вблизи максимума основной полосы поглощения производилось излучением первой стоксовой компоненты ВКР в дихлорбензоле $\lambda_{зонд} = 562$ нм. На рис. 2 приведены экспериментально полученные зависимости $\ln(T/T_{макс})$ от времени задержки зондирующего импульса при зондировании в главном и побочном максимумах полосы поглощения ($T_{макс}$ — максимальное значение пропускания системы в момент возбуждения $t=t_0$). На рисунке указаны также константы спада кривых τ' . Полученные времена вращательной релаксации молекул красителей приведены в таб-

Времена вращательной релаксации молекул красителя в этаноле

Анион красителя	$\lambda_{зонд}$, нм	$\tau_{вр}$, пс
J^-	532	214 ± 8
	562	84 ± 5
$CH_2(COO)_2^{2-}$	532	320 ± 8
	562	84 ± 5

Как видно из таблицы, молекулы красителя, ответственные за поглощение в главном максимуме полосы, вращаются быстрее, чем молекулы, ответственные за поглощение в коротковолновом крыле. Таким образом, в этанольном растворе красителя существует по крайней мере два типа молекул, обладающих различными моментами инерции. Следовательно, коротковолновый побочный максимум в полосе поглощения надо отнести к димерным молекулам красителя, так как ни изомерные превращения, ни избирательное возбуждение определен-

ных типов вибраций скелета молекул не могут существенно изменить их момент инерции. Наряду с этим следует заметить, что димеризация имеет место в этанольном растворе исследованного красителя даже при сравнительно небольших концентрациях (10^{-4} моль·л $^{-1}$), в то время как до сих пор было общепринято, что димеризация полиметиновых красителей в этаноле имеет место только при значительно больших концентрациях растворов (10^{-2} моль·л $^{-1}$) [2, 6].

Из результатов, приведенных выше, также следует, что время вращательной релаксации молекул мономерной формы красителя не зависит от природы анионов, в то время как для димерной формы такая зависимость наблюдается. Следовательно, эффективное взаимодействие аниона с молекулами красителя проявляется только в димерной форме.

Роль аниона в процессе димеризации красителя подлежит дальнейшему исследованию. Целесообразно изучить влияние объема и электроотрицательного заряда анионов в образовании димеров красителя (анионы красителей, исследованных в данной работе, отличались обоими параметрами).

Авторы искренне благодарны М. Балявичюсу за полезное обсуждение результатов.

Литература

- [1] Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л., 1967.
- [2] Деркачева Л. Д. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1956, т. 20, с. 410.
- [3] Reiser D., Laubereau A. — Ber. Bunsenges. phys. chem., 1982, B. 86, S. 1106.
- [4] Eisenthal K. B., Drexhage K. H. — J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 5720.
- [5] Тихомиров С. А., Толсторожев Г. Б. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1980, т. 44, с. 873.
- [6] Korainisky B., Kaiser W. — Chem. Phys. Lett., 1982, v. 88, p. 357.

Поступило в Редакцию 23 марта 1984 г.