

УДК 535.33/34 : 547.97

О ПРИРОДЕ ВИБРОННЫХ СПЕКТРОВ РАСТВОРОВ РОДАМИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Бойцов В. М., Южаков В. И.

С помощью расчета полуширины однородной релаксационной составляющей и параметров неоднородного уширения из экспериментальных спектров поглощения и люминесценции растворов родаминовых красителей в этаноле показано, что характер колебательной структуры вибранных спектров определяется скоростью релаксационных процессов.

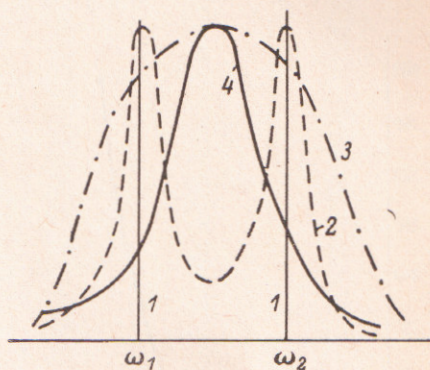
Многоатомные молекулы в растворах обладают электронно-колебательными спектрами двух типов. Это спектры с выраженной колебательной структурой и с размытой колебательной структурой, которые у красителей приобретают универсальную форму, причем при изменении условий (природы растворителя, температуры, давления) может меняться и характер спектров. В настоящее время приняты несколько возможных причин диффузности вибранных спектров растворов многоатомных молекул — это «секвенционное» переполнение интервала [1], конфигурационное уширение спектра растворителем [2], внутримолекулярные взаимодействия и безызлучательные процессы (электронная релаксация) [3], фазовая релаксация («дефазировка») [4]. Некоторые из этих факторов приводят к неоднородному уширению спектров, а различные релаксационные процессы вносят вклад в ширину однородной линии, которая также влияет на характер вибранных спектров. В настоящее время нет общепринятого мнения о том, какой из этих процессов и каким образом приводит к диффузности спектров. Часто считают, что при уширении спектра, обусловленного одной из указанных причин, перекрываются отдельные полосы вращательной, а затем и колебательной структур, что приводит к размытию этих структур в отдельных колебательных полосах и к диффузности вибранного спектра. При этом предполагается, что указанные колебательные спектры остаются неизменными и «присутствуют» в диффузных вибранных полосах.

В последнее время для теоретического изучения связи между релаксационными процессами и спектральными характеристиками полос поглощения и люминесценции многоатомных молекул используют стохастический подход [5-7]. Результаты этих работ показывают, что может быть другой механизм образования диффузных полос. Скоростью релаксационных процессов определяется полуширина однородной лорентцевой составляющей Γ . При $\Gamma \rightarrow 0$ в спектре наблюдается набор узких линий колебательной структуры. Увеличение Γ приводит к уширению каждой из полос, при этом расстояние между отдельными (в нашей терминологии — центрами распределений неоднородного уширения каждой из полос) полосами уменьшается. При Γ , больших некоторого значения, характер всего вибранного спектра уже не определяется отдельными колебательными полосами, что, вероятно, равнозначно исчезновению колебательной структуры в спектре как таковой. В пределе $\Gamma \rightarrow \infty$ спектр становится одной однородной полосой с лорентцевой формой. Такой характер влияния релаксационных процессов на спектральные характеристики хорошо изучен теоретически и экспериментально в спектроскопии ЯМР [5]. Так, на рис. 1 представлена рассчитанная в [5] схема изменения спектра трехуровневой системы при увеличении скорости релаксации между двумя уровнями. Однако нам не известны экспериментальные работы, подтверждающие этот механизм образования диф-

диффузных вибронных спектров. В данной работе представлены экспериментальные данные, которые подтверждают такой механизм формирования диффузных вибронных полос.

В [8, 9] предложен способ определения полуширины однородной составляющей спектров, который также позволяет определять и параметры распределений неоднородного уширения (центр и дисперсию) каждой из составляющих вибронный спектр колебательных полос. Исследование температурных зависимостей однородной полуширины и параметров неоднородного уширения этанольных растворов родаминовых красителей с помощью данного метода [10] показало, что при увеличении температуры растворов от 90 до 290 К Γ увеличивается в 6–8 раз, а дисперсия неоднородного уширения каждой из полос остается при этом практически постоянной. Это позволяет установить причину возникновения диффузных полос, так как при увеличении температуры растворов также происходит замазывание колебательной структуры их спектров.

Рис. 1. Рассчитанные спектры [5] трехуровневой системы в зависимости от скорости релаксации ($1/\omega_c$) между двумя уровнями.
 ω_c/ω_2 : 1 — 0, 2 — $1/2$, 3 — $\sqrt{2}$, 4 — $2\sqrt{2}$.



В предложенной модели формирования электронно-колебательных спектров диффузная полоса описывается уравнением [8, 9]

$$I(\nu, C, \nu^c, \sigma) = \int \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\nu_s)}{(\nu - \nu_s)^2 + \Gamma^2(\nu_s)} \mu^2(\nu_s) \frac{C}{\sqrt{2\pi} \sigma} \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{(\nu^c - \nu_s)^2}{\sigma^2}\right] d\nu_s \quad (1)$$

где $\Gamma(\nu_s)$ — полуширина однородной составляющей спектров, $\mu^2(\nu_s)$ — квадрат матричного элемента электрического дипольного момента электронного перехода, ν^c и σ — центр и дисперсия распределения неоднородного уширения.

Если спектр состоит из N колебательных полос, то он может быть представлен суммой

$$I_{\Sigma}(\nu, C, \nu^c, \sigma) = \sum_{i=1}^N I_i(\nu, C_i, \nu_i^c, \sigma_i) \quad (2)$$

Нами исследованы зависимости от температуры спектров поглощения и флуоресценции, однородной полуширины Γ и параметров неоднородного уширения родамина 6Ж (I), N,N' -биспентаметиленамина (II) и N -фенил- N' - β -фенилэтиламина (III) в спиртовых растворах малой концентрации ($C \sim 10^{-6}$ моль/л). В спектрах поглощения и люминесценции этих красителей при низких температурах наблюдается колебательная структура [11], которая исчезает при повышении температуры растворов до комнатной. Для этих систем получены следующие значения полуширины однородной релаксационной составляющей Γ при комнатной температуре на частоте максимума полос поглощения: I — 93, II — 142, III — 380 см^{-1} . При понижении температуры растворов происходит уменьшение полуширины Γ , причем она в зависимости от температуры описывается степенной функцией $\Gamma \sim T^k$, где $k=2-3$. Зависимости Γ для исследованных систем от температуры приведены на рис. 2. Были определены также параметры неоднородного уширения для обеих колебательных полос вибронных спектров красителей при этих температурах. На рис. 3 изображены зависимости расстояния между центрами неоднородного уширения $|\nu_1^c - \nu_2^c|$ этих полос от Γ . Как видно из рис. 3, при увеличении полуширины однородной составляющей расстояние между центрами колебательных полос уменьшается для систем II и III. Вибронный спектр соединения III при $T \sim 290$ К описывается с точностью до погрешности измерения ($\sim 1.5\%$) уравне-

нием (1), т. е. $|\nu_1^c - \nu_2^c| = 0$. Это означает, что в спектре поглощения этого красителя при комнатной температуре колебательная структура отсутствует. При более низких температурах нам не удалось найти Γ (ν_s) и параметры ν^c и σ , при которых уравнение (1) описывало бы спектры красителя III с точностью до погрешности измерения. Эти спектры описываются уравнением (2) при $N=2$. Спектры двух других красителей в области исследованных температур растворов описываются выражением (2), т. е. в них при таких температурах колебательная структура проявляется.

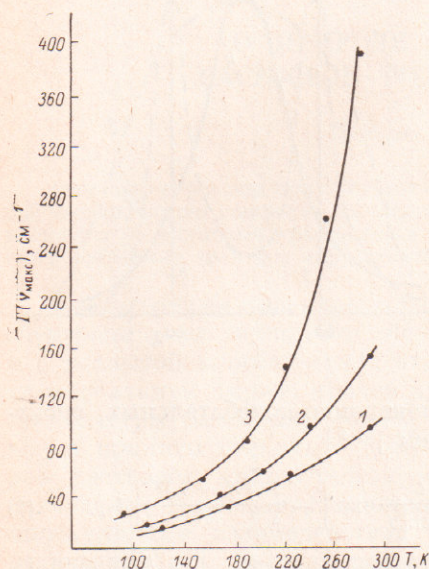


Рис. 2. Температурные зависимости полуширины однородных составляющих на частоте максимума спектров поглощения красителей: 1 — родамин 6Ж, 2 — N,N'-биспентаметилена родамин, 3 — N-фенил-N'-β-фенилэтилродамин.

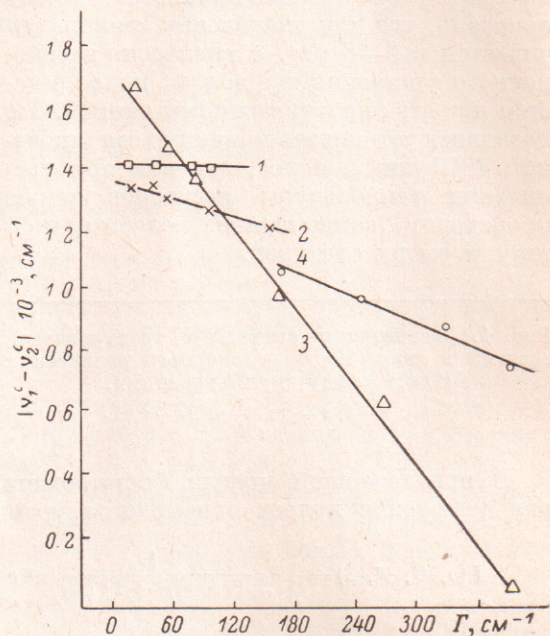


Рис. 3. Расстояния между центрами неоднородного уширения колебательных полос в спектрах поглощения родамина 6Ж (1), N,N'-биспентаметилена родамин (2), N-фенил-N'-β-фенилэтилродамин (3) и флуоресценции N-фенил-N'-β-фенилэтилродамин (4) в зависимости от полуширины их однородной релаксационной составляющей на частоте максимума спектров.

Стохастический подход удовлетворительно описывает связь между релаксацией и резонансом только в предельных случаях ($\Gamma \rightarrow 0$ и $\Gamma \rightarrow \infty$). В случае конечных скоростей релаксаций теория не позволяет однозначно определить характер изменения спектров и закон сближения отдельных полос при увеличении скорости релаксации ($\tau \sim \Gamma^{-1}$). Как видно из рис. 3, в ситуациях, когда в вибронных спектрах проявляется колебательная структура, $|\nu_1^c - \nu_2^c|$ не зависит (система I) или слабо зависит (система II) от скорости релаксации, а значительное сближение колебательных полос наблюдается только при достаточно быстрых релаксациях (система III). Это подтверждает предположение о том, что характер вибронных спектров сложных молекул определяется скоростью релаксационных процессов, и при их больших значениях колебательная структура может полностью исчезать.

Литература

- [1] Byrne J. P., Ross I. G. — Austr. J. Chem., 1971, v. 24, N 6, p. 1107—1141.
- [2] Томин В. И., Рубинов А. Н. — ЖПС, 1981, т. 35, в. 2, с. 237—251.
- [3] Непорент Б. С. Молекулярная фотоника. Л., 1970, с. 18—44.
- [4] Schenzle A., Brewer R. G. — Phys. Rev., 1976, v. A14, N 5, p. 1756—1765.

- [5] Kubo R. A. Fluctuation, Relaxation and Resonance in magnetic systems / Ed. by E. W. Ter-Haar, Edinburg, London, 1961, p. 23—78.
- [6] Мазуренко Ю. Т., Смирнов В. А. — Опт. и спектр., 1979, т. 47, в. 3, с. 471—477.
- [7] Кпарр Е. W., Fisher S. F. — J. Chem. Phys., 1981, в. 74, N 1, p. 89—95.
- [8] Бойцов В. М., Южаков В. И. — ДАН СССР, 1985, т. 281, № 3, с. 358—361.
- [9] Бойцов В. М., Южаков В. И. — Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия, 1985, т. 26, № 1, с. 74—79.
- [10] Бойцов В. М., Южаков В. И. — ЖПС, 1986, т. 45, в. 2, с. 248—253.
- [11] Южаков В. И. — ЖПС, 1985, т. 42, в. 1, с. 61—66.

Поступило в Редакцию 5 мая 1986 г.
