

ВЫНУЖДЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ РАССЕЯНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ РАСТВОРАХ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Я. С. Бобович и А. В. Борткевич

Исследованы при большой дисперсии спектры ВКР и люминесценции двух цианиновых красителей, закristаллизованных в различных матрицах при температуре жидкого азота. При вариации растворителей положение линий ВКР красителей в разной степени меняется, а некоторые линии расщепляются. Наблюдено аномальное концентрационное смещение полосы генерации криптоцианина в ацетоновых растворах. В спектрах его застеклованных растворов обнаружено резонансное вынужденное релеевское рассеяние крыла линий ВКР в электронно-возбужденных состояниях молекул.

Введение

Ранее в работах [1, 2] нами, в частности, были получены дискретные спектры вторичного свечения застеклованных растворов 1,1'-диэтил-4,4'-карбоцианиниодида (криптоцианина, DKJ). Совокупность экспериментальных данных позволила приписать спектры колебательным переходам в возбужденных электронных состояниях молекул в результате рассеяния света через промежуточное, нижнее (виртуальное) состояние. В развитии этих результатов в настоящей работе исследования распространены на то же и родственное соединение — 1,1'-диэтил-2,2'-дикарбоцианиниодид (DDJ), закristаллизованные в различных матрицах.¹ В качестве последних использовались ацетон, тетрагидрофуран и диметилформамид, достаточно хорошо растворяющие названные вещества. Имелось в виду, что применение кристаллизующихся растворителей, по сравнению со стеклюющимися, должно привести к дальнейшему сужению колебательных уровней, благоприятствующему генерации линий вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР). Кроме того, мы рассчитывали, что при вариации растворителей в спектрах проявится специфика кристаллического поля. Интересно было также сравнить структуру линий рассеяния, возбужденных в разных условиях окружения. Заметим, наконец, что кристаллизующиеся системы в принципе позволяют изучить вопрос о взаимном влиянии разных красителей в совместных растворах, поскольку они образуют единую кристаллическую систему с растворителем. Техника эксперимента ничем не отличается от описанной в [1, 2].

Растворы DKJ

Вещество исследовалось в интервале концентраций 10^{-4} — 10^{-6} М/л. Как и прежде, одновременно с дискретной частью спектра наблюдаются более или менее широкие полосы генерации красителя. Образцы типичных спектров представлены на рис. 1. Полностью данные приведены в таблице.

¹ DDJ был синтезирован Н. Н. Зацепиной и В. Н. Шуваловой, любезно предоставившими его для исследований.

Спектры ВКР DKJ и DDJ, закристаллизованных в различных растворителях

DKJ			DDJ		
в ацетоне	в тетрагидрофуране	в диметилформамиде	в ацетоне	в тетрагидрофуране	в диметилформамиде
290 сл., оч. диф.	—	—	—	—	—
—	510 сл., диф.	—	—	—	—
530 ср., шир.	—	—	—	—	—
534 инт., резк.	532 инт., диф.	532 ср., диф.	—	—	—
560 сл., диф.	—	—	—	—	—
—	585 сл., резк.	—	—	—	—
604 } инт., 608 } резк.	603 } инт., 613 } резк.	603 } ср., 608 } диф.	—	—	—
—	—	657 } оч. инт., 663 } резк.	—	—	—
—	665 сл., резк.	—	—	—	—
695 сл., диф.	695 сл., диф.	—	—	—	—
796 ср., резк.	—	—	800 ср., резк.	—	—
—	835 сл., резк.	—	—	835 оч. сл., резк.	—
—	—	860 оч. инт., резк.	848 ср., диф.	—	—
—	877 оч. сл., резк.	—	875 сл., диф.	—	870 оч. инт., резк.
—	886 оч. инт., резк.	—	—	894 оч. инт., резк.	—
—	—	—	913 ср., диф.	—	926 } оч. сл., 935 } резк.
—	933 оч. инт., резк.	—	—	932 оч. инт., резк.	—
—	—	—	—	963 сл., резк.	945 оч. сл., резк.
—	—	1030 сл., диф.	—	1045 инт., резк.	—
—	—	1040 сл., диф.	—	1065 сл., резк.	—

Примечание. Числа — частоты линий в см^{-1} ; оч. инт. — очень интенсивная, инт. — интенсивная, ср. — средняя, сл. — слабая, оч. сл. — очень слабая, резк. — резкая, диф. — диффузная, оч. диф. — очень диффузная, шир. — широкая.

Полученные спектры содержат чрезвычайно узкие линии разной интенсивности, которые по своему положению в основном хорошо совпадают с более широкими линиями, свойственными застеклованным образцам, исследованным в [2]. Вместе с тем спектры последних заметно богаче линиями и простираются вплоть до колебательных частот 1600 см^{-1} . Это может быть связано со стереоизомерией молекул. В аморфных (жидких и твердых) растворах, как показано в [3], молекулы красителей цианинового ряда существуют в двух стереоизомерных формах. Им должны соответствовать различные колебательные спектры. При кристаллизации раствора остается один, энергетически более устойчивый изомер. Поэтому спектр ВКР упрощается.

Положение линий ВКР красителя в использованных кристаллических матрицах в разной степени меняется. Появляются новые линии, а некоторые линии расщепляются. Особенно разительно поведение линии $\sim 530 \text{ см}^{-1}$. Будучи сравнительно диффузной в системах с тетрагидрофураном и диметилформамидом, она отчетливо расщепляется на две компоненты, одна из которых довольно резка, в системе с ацетоном (рис. 2). Весьма интенсивные и резкие линии с частотами 657 и 663 см^{-1} (раствор в диметилформамиде) естественно рассматривать как усиленные компоненты линии 665 см^{-1} в спектре раствора в тетрагидрофуране.

Очень интересно, что с «антистоксовой» стороны к некоторым линиям примыкает линия или полоса поглощения, природа которых нам неясна (см., например, линии 604, 933 и 860 см^{-1} на верхних спектрах рис. 1, а, б и в соответственно).

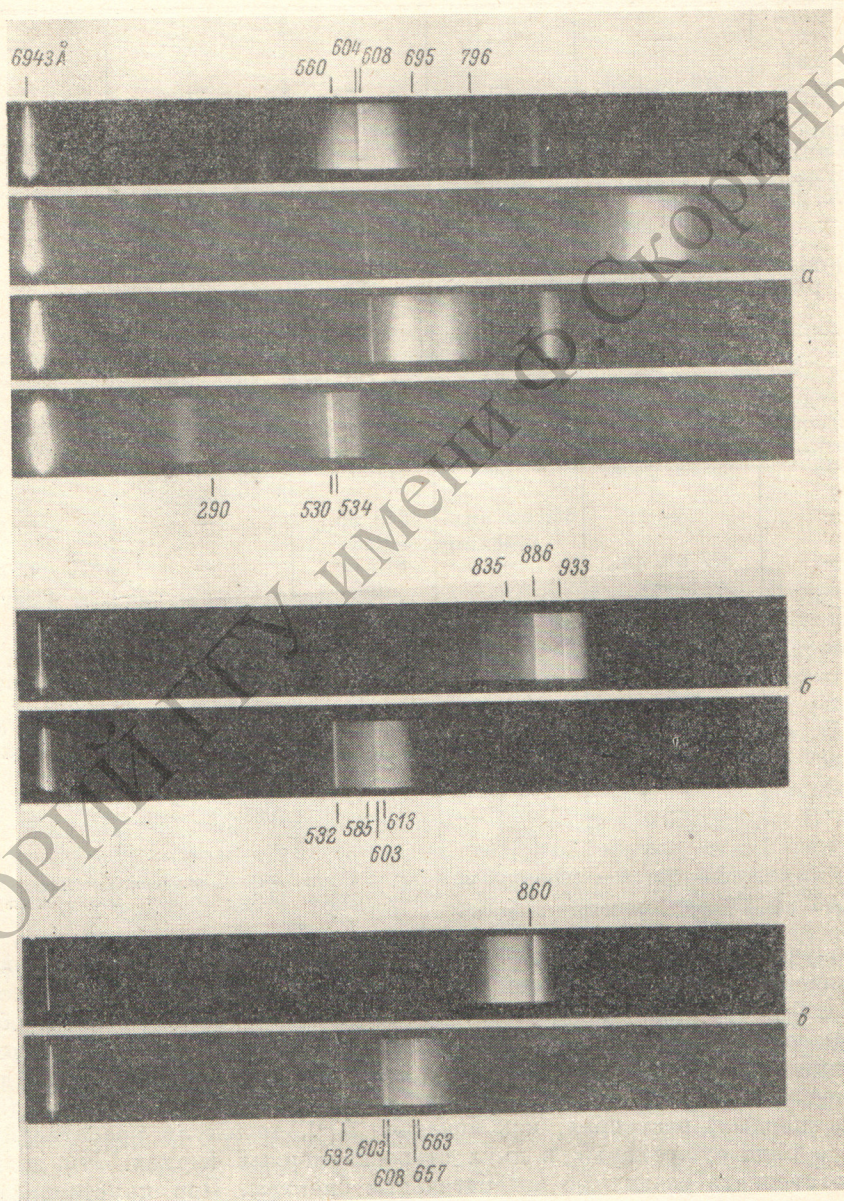


Рис. 1. Участки спектров закристаллизованных растворов ДКЖ.
а — в ацетоне, б — в тетрагидрофуране, в — в диметилформамиде.

Вполне очевидно, что специфика влияния растворителей на спектр ВКР должна быть поставлена в связь с образованием смешанного кристалла, т. е. с обобществлением кристаллической решетки. Таким же образом ведут себя и сходные системы, дающие дискретные электронно-колебательные спектры в испускании и поглощении по методу Шпольского [4].

Концентрационный ход смещения полосы генерации ДКЖ, растворенного в тетрагидрофуране и диметилформамиде, обычен: при уменьшении

концентрации полоса сдвигается в коротковолновую область (рис. 1б и в). В поведении ацетонового раствора наблюдается своеобразие. При понижении концентрации, начиная от максимальной, смещение полосы вначале происходит в длинноволновую сторону, а затем меняет свой знак (рис. 1, а). При низких концентрациях, кроме основной полосы, обнаруживается сравнительно узкий спутник с длинноволновой или коротковолновой стороны (рис. 1, а). Последний удален от линии рубина всего на 250 см^{-1} .

Аномальное смещение полосы генерации DKJ в ацетоновых растворах можно пытаться истолковать следующим образом. Примем во внимание два известных из литературы наблюдения — некоторое сужение полос поглощения вещества в его разбавленных кристаллических растворах в полярных растворителях и размытие дискретных спектров Шпольского в условиях, когда концентрация вещества ниже некоторой оптимальной. Одновременное действие обоих явлений может в нашем случае привести к тому, что первоначально разбавление DKJ ацетоном за счет уширения полосы увеличивает поглощение в области излучения лазера, а затем верх берет фактор разбавления и поглощение начинает убывать. Соответственно этому полоса генерации смещается не монотонно.

Растворы DDJ

Это вещество родственно по строению DKJ и отличается от него только длиной цепи метиленовых групп и характером ее присоединения

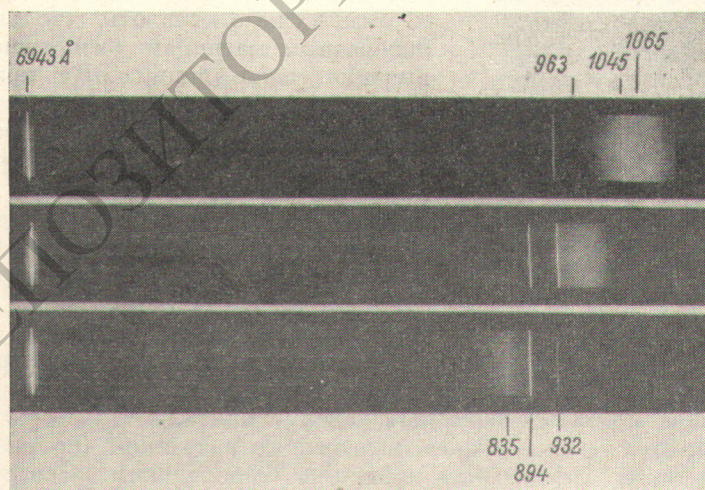


Рис. 3. Участки спектров закристаллизованных растворов DDJ в тетрагидрофуране.

к униолиновым ядрам. Поэтому спектры обоих веществ близки, хотя частоты линий в точности и не совпадают (рис. 3). По-прежнему заметно

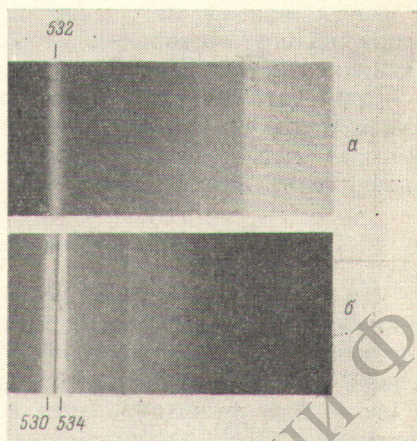


Рис. 2. Участки спектров закристаллизованных растворов DKJ.

а — в тетрагидрофуране, б — в ацетоне. Видно расщепление линии на две компоненты.

влияние растворителей на спектр ВКР. Аналоги линий спектра ВКР имеются в ИК спектре этого же вещества.² Например, линиям ВКР в области $870\text{--}895\text{ см}^{-1}$ соответствует ИК полоса средней интенсивности 902 см^{-1} , группе линий $913\text{--}932\text{ см}^{-1}$ — слабая полоса 950 см^{-1} и т. д. Более высокие значения частот «аналогов» в ИК спектре мы, как и ранее, связываем с тем, что последние относятся к нормальному электронному состоянию. Положение полосы генерации красителя в зависимости от концентрации не обнаруживает аномалий.

Примечательно, что в спектре ВКР DDJ, застеклованном в спирте, имеются две слабые диффузные линии с частотами 835 и 913 см^{-1} , такие же, как и в закристаллизованной матрице, но отсутствуют очень интенсивные линии, типичные для последней.

Совместные растворы DKJ и DDJ

Исследовались кристаллические матрицы в тетрагидрофуране с введенными в них в разных отношениях DKJ и DDJ. При относительном содержании этих красителей $4:1$ и $8:1$ соответственно проявились в виде очень интенсивных только линии второго вещества (894 и 932 см^{-1}) и его полоса генерации, хотя концентрация DKJ и положение полосы генерации DDJ, казалось бы, благоприятствовали возбуждению линии DKJ 886 см^{-1} . В том случае, когда содержание DKJ в растворе значительно преобладало ($40:1$), соответствующие ему линии ~ 610 и 796 см^{-1} проявились как слабые, а линия 894 см^{-1} , принадлежащая DDJ, была очень интенсивной и резкой.

По нашему мнению, эти результаты, во-первых, свидетельствуют о существовании конкуренции между красителями (один краситель мешает генерации другого³) и, во-вторых, — об отсутствии усиления линий одного красителя в полосе генерации другого.

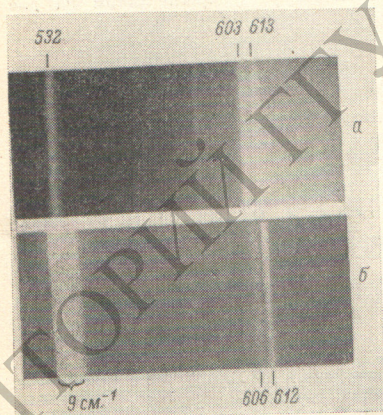


Рис. 4. Участки спектров закристаллизованного раствора DKJ в тетрагидрофуране (а), и застеклованного раствора DKJ в глицерине (б).

Видно одностороннее уширение линии в последнем случае.

крыла линии ВКР в электронно-возбужденных состояниях молекул, реализованное по схеме переходов «сверху вниз».

В самом деле, для обычного релеевского рассеяния (но вне области резонанса) такой эффект был наблюден Фабелинским с сотрудниками в жидких веществах^[5] и позже исследован в других работах. Он был приписан модуляции релеевского рассеяния сравнительно медленным

² ИК спектр DDJ получен по методу таблеток с КВг на приборе Хильгер Н-800 Н. М. Беляевской.

³ DDJ отличается очень высоким коэффициентом преобразования излучения в жидких растворах (частное сообщение Т. К. Разумовой).

броуновским движением анизотропных молекул. Изменение поляризуемости последних в мощном поле лазера придает процессу вынужденный характер. В твердом стеклообразном теле молекулы в состоянии совершать только вращательные колебания около положения неподвижных центров тяжести. Изменение анизотропии поляризуемости под влиянием мощного неоднородного поля вполне возможно [6]. Недавно «стоксово» уширение линий ВКР, имеющее ту же природу (относительно быстрая модуляция), наблюдалось авторами работы [7] в жидких веществах, но при возбуждении спектров импульсами пикосекундной длительности. В закристаллизованных матрицах эффект уширения крыла линий, очевидно, должен отсутствовать ввиду жесткого закрепления молекул в решетке. В полном соответствии с ожиданиями это и наблюдается на опыте. Характер явления виден на рис. 4.

Литература

- [1] Я. С. Бобович, А. В. Борткевич. *Опт. и спектр.*, 26, 1060, 1969.
- [2] А. В. Борткевич, Я. С. Бобович, Н. М. Беляевская. *Опт. и спектр.*, 28, в. 4, 1970.
- [3] W. West, S. Pearce, F. Grum. *J. Chem. Phys.*, 71, 1316, 1967; 71, 1316, 1967.
- [4] Э. В. Шпольский. *УФН*, 71, 215, 1960; 77, 321, 1962; 80, 255, 1963.
- [5] Д. И. Маш, В. В. Морозов, В. С. Старунов, И. Л. Фабелинский. *ЖЭТФ*, Письма в Редакцию, 2, 41, 1965.
- [6] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. *Колебания молекул*, т. 2. ГТТИ, М.—Л., 1949.
- [7] М. А. Большов, Ю. И. Голяев, В. С. Днепровский, И. И. Нурминский. *ЖЭТФ*, 57, 346, 1969.

Поступило в Редакцию 10 октября 1969 г.