

# КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В РАСТВОРАХ МЕРОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

А. Н. РУБИНОВ, Б. А. БУШУК и А. П. СТУПАК  
Институт физики АН БССР, Минск

(Поступило в редакцию 1. августа 1978 г.)

В работе с помощью метода пикосекундного лазерного фотолиза исследована кинетика максимума спектра поглощения этанольного раствора мероцианинового красителя после возвращения в основное состояние молекул красителя, возбужденных мощным пикосекундным импульсом света. Длинноволновый сдвиг спектра поглощения в течение 60 псек обусловлен нарастанием специфических взаимодействий межмолекулярного характера в растворе.

Специфические взаимодействия, имеющие место в растворах сложных органических соединений, существенным образом влияют как на спектральные характеристики излучения и поглощения, так и на квантовый выход люминесценции. Изучение специфических взаимодействий в плане выяснения механизмов тушения люминесценции и спектральных изменений весьма актуально. Поскольку специфические взаимодействия при фотовозбуждении развиваются весьма быстро, то прямое наблюдение кинетики спектральных изменений, обусловленных этими взаимодействиями, удастся осуществлять методами пикосекундного лазерного фотолиза.

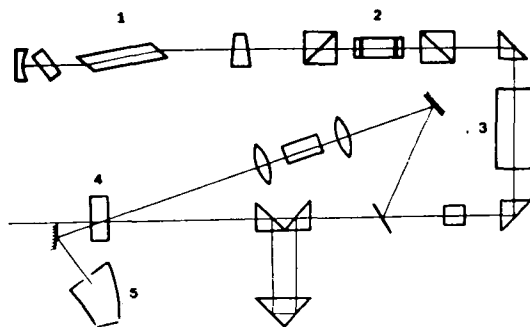


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — лазер на неодимовом стекле, работающий в режиме пассивной синхронизации мод, 2 — электрооптический затвор, 3 — оптический квантовый усилитель на неодимовом стекле, 4 — кювета с образцом, 5 — спектрограф

В настоящей работе приведены результаты исследования спектроскопических характеристик растворов мероцианина, полученные с помощью техники пикосекундного фотолиза. Основой экспериментальной установки, схема которой представлена на рис. 1, является лазер на неодимовом стекле (1), работающий в режиме пассивной синхронизации мод и излучающий последовательность импульсов света с длительностью отдельного импульса  $\sim 6$  псек. С помощью электрооптического затвора (2) на основе эффекта По克尔са производилось выделение одиночного импульса излучения из пуга. Импульс усиливался в трехпроходовом усилителе (3) до энергии  $\sim 0,03$  дж. После удвоения частоты в кристалле КДР излучение второй гармоники направлялось через регулируемую оптическую линию задержки и использовалось для возбуждения раствора. Инфракрасный импульс отсылался в зондирующий канал и, проходя через кювету, наполненную  $D_2O$ , генерировал импульс пикосекундного континуума [1]. Излучение пикосекундного континуума со спектром, перекрывающимся с полосой поглощения и флуоресценции красителя служило зондирующим излучением. Объектом исследования являлись растворы мероцианиновых красителей. Эти красители обладают сольватохромией, что обуславливает небольшие сдвиги в спектрах поглощения рассматриваемых соединений в различных растворителях. На рис. 2 представлены спектры поглощения мероцианина в толуольном (1) и этанольном (2) растворах. Максимум спектра поглощения в толуоле — 544 нм, а в этаноле — 558 нм. Согласно результатам работы [2] сольватация мероцианиновых красителей происходит, главным образом, за счет специфиче-

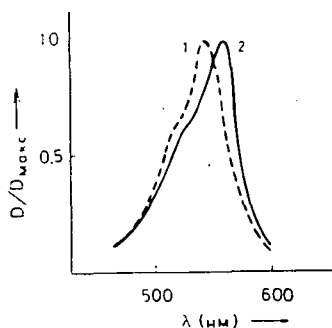


Рис. 2. Спектры поглощения мероцианинового красителя: 1 — толуольный раствор, 2 — этанольный раствор

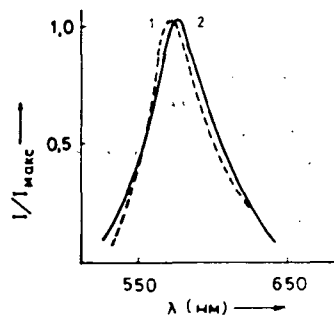


Рис. 3. Спектры флуоресценции мероцианинового красителя: 1 — толуольный раствор, 2 — этанольный раствор

ческого взаимодействия атома кислорода роданинового остатка с молекулами растворителя. Это взаимодействие является очень сильным, так что молекулу спирта можно рассматривать как фактически жестко связанную с атомом кислорода. На рис. 3 приведены спектры флуоресценции исследуемого соединения в толуоле (1) и этаноле (2). Сдвиг в максимумах спектров флуоресценции не такой значительный как в спектрах поглощения и составляет 5 нм. Время жизни возбужденного состояния красителя, измеренное нами по кинетике пропускания зондирующего излучения, попадающего в полосу поглощения раствора краси-

теля, составляло  $\sim 10$  пс. На рис. 4 приведена спектральная кинетика максимума поглощения раствора мероцианинового красителя, зарегистрированная после возвращения молекул в основное состояние. Из графика видно, что в первоначальный момент времени спектр поглощения сдвинут в коротковолновую сторону и его максимум приближен к максимуму спектра поглощения толуольного раствора. В течение 60 псек максимум спектра релаксирует в длинноволновую сторону и принимает положение, соответствующее максимуму спектра поглощения этанольного раствора.

Наблюдаемые спектральные изменения могут быть объяснены с нескольких точек зрения. Рассмотрим некоторые из них. Известно, что мероцианиновые красители в растворах склонны к фотоизомеризации. Импульсное фотовозбуждение растворов в толооле приводит к появлению двух (короткоживущего и долгоживущего) промежуточных продуктов. Однако, в этанольном растворе образуется только один долгоживущий изомер. Более того, эффективность изомеризации невелика ( $\sim 10\%$ ) и константа скорости распада этого изомера для различных мероцианиновых красителей составляет  $4-2 \text{ сек}^{-1}$ , т. е. изомер живет очень долго [3]. С другой стороны, зарегистрированные спектральные изменения могут носить ориентационную природу. Дело в том, что мгновенное возбуждение молекулы приводит к тому, что в первоначальный момент после возбуждения ориентация молекул сольватной оболочки неравновесна. В нашем случае молекула живет в возбужденном состоянии очень мало и за это время не произойдет ориентационная релаксация сольвата до равновесного состояния, соответствующего возбужденной молекуле. Этот процесс длится в этанольном растворе красителей  $\sim 300$  псек. Таким образом, молекула, переходя из возбужденного состояния в основное, застаёт там ту же конфигурацию сольватной оболочки, что и до возбуждения.

Вся приведенная совокупность экспериментальных данных свидетельствует о том, что при возбуждении этанольного раствора мероцианина разрывается водородная связь между молекулами красителя и этанола. При возвращении молекул красителя в основное состояние мы регистрируем кинетику образования межмолекулярной водородной связи в молекулярном ансамбле, обусловленную диффузионным механизмом.

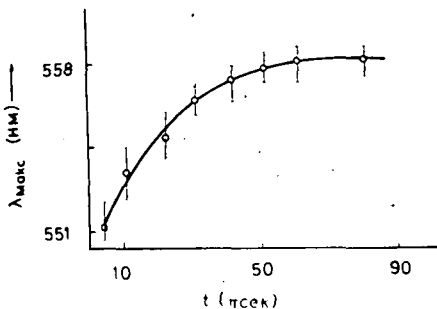


Рис. 4. Кинетика максимума спектра поглощения

## Литература

- [1] *Bush, G. E., R. P. Jones, P. M. Rentzepis*: Chem. Phys. Lett. **18**, 178 (1972).
- [2] *Kamras, F. J.*: Chem. Phys. Lett. **26**, 334 (1974).
- [3] *Кузьмин, Б. А., А. М. Виноградов, Я. Н. Малкин, М. А. Альперович, И. И. Левкоев*: ДАН СССР **227**, 380 (1976).

KINETICS OF INTRAMOLECULAR H-BOND FORMATION  
IN MEROCYANINE DYE SOLUTIONS

*A. N. Rubinov, B. A. Bushchuk and A. P. Stupak*

The kinetics of absorption maxima of merocyanine dye in ethanol was investigated by means of picosecond laser photolysis method. A long wavelength shift in the absorption spectrum was observed in 60 psec which can be attributed to specific intermolecular interactions in the solution.