

## О ВЛИЯНИИ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СПЕКТРЫ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ТИАКАРБОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЯХ

В.С. Горелик, К. Кнайпп, Т.Ф. Файзуллов

УДК 535.361

*Установлено, что при импульсном лазерном облучении коллоидного раствора красителя интенсивность гигантского КР изменяется со временем с различными скоростями для двух линий в спектре. Обсуждаемый эффект связывается с разложением димеров, образующихся при адсорбции молекул красителя на частицах серебра.*

Как показано в работах /1–5/, гигантское комбинационное рассеяние (КР) в коллоидных растворах серебра является весьма эффективным методом изучения колебательных спектров молекул полиметиновых красителей, имеющих большое значение для задач спектральной сенсбилизации фотоматериалов. Исследования гигантского КР дают дополнительную информацию о структуре молекул. Анализ механизмов резкого возрастания эффективности КР в результате взаимодействия молекул красителя с частицами серебра представляется важным также для выяснения способов повышения спектральной сенсбилизации.

Ранее одним из авторов были исследованы спектры гигантского КР ряда тиакарбоцианиновых красителей при их возбуждении с использованием непрерывных лазеров. Как выяснилось, спектры различных красителей данного типа имеют ряд близких по частоте линий. В частности, в области  $1230 \text{ см}^{-1}$  для всех красителей наблюдалась интенсивная полоса, имеющая дублетную структуру для красителей с метиновой группой.

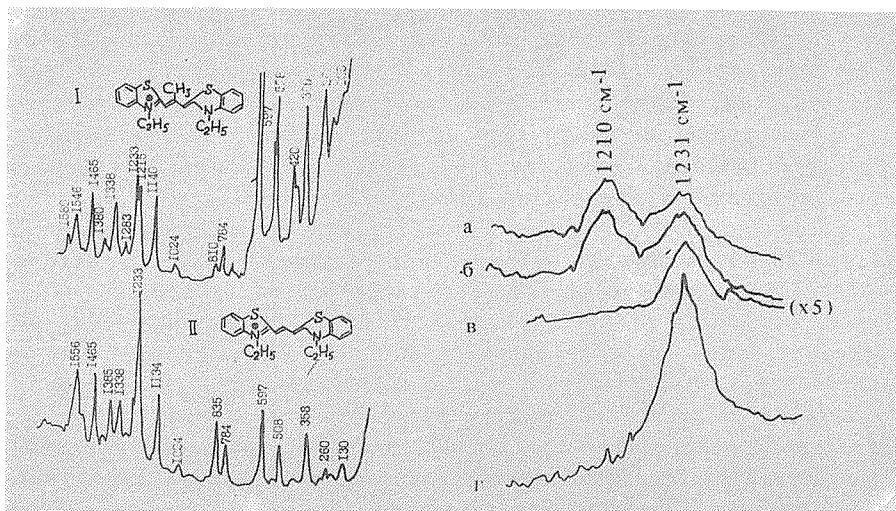
В работе сообщается о влиянии интенсивного лазерного облучения на спектры гигантского комбинационного рассеяния молекул тиакарбоцианиновых красителей (I и II на рис. 1) в области частот  $1200 \div 1250 \text{ см}^{-1}$ . В качестве источника возбуждающего излучения применялся лазер, работающий в импульсном режиме с большой частотой ( $8 \cdot 10^3$  Гц) следования импульсов длительностью 25 нс при средней мощности излучения 0,5 Вт и импульсной 3 кВт (лазер на парах меди,  $\lambda = 510,6 \text{ нм}$ ).

Образцами служили смеси метанола-водных растворов красителей

концентрации  $10^{-6}$  моль/л с золом серебра. Золь был приготовлен в соответствии с процедурой, описанной в работе /2/. Детальное описание образцов дано в работах /4, 5/. В наших экспериментах возбуждающее излучение фокусировалось в растворе в виде пятна размером  $5 \times 0,2$  мм<sup>2</sup>. Спектры регистрировались по 180-градусной схеме (рассеяние назад) на спектрометре ДФС-24. Фотоумножитель работал в режиме счета фотонов; темновой шум фотокатода подавлялся стробированием сигнального тракта со скважностью около 6000. Многоканальный анализатор NTA-1024 позволял осуществлять накопление сигнала и, совместно с микро-ЭВМ EMG-666 — его последующую обработку (сглаживание по 25 точкам с помощью фильтра Савицкого — Голея, нанесение реперов частоты и др.). Ширина аппаратной функции спектрометра составляла около  $1,5$  см<sup>-1</sup>. На рис. 1 изображены спектры, полученные ранее одним из авторов при возбуждении КР с помощью непрерывного газового лазера ( $\lambda = 488$  нм;  $P_{\text{ср}} \sim 0,1$  Вт). В спектре красителя I наблюдался дублет с частотами  $1233$  и  $1215$  см<sup>-1</sup>. В спектре красителя II в этой же области частот обнаруживалась лишь одна линия КР с частотой  $1233$  см<sup>-1</sup> (рис. 1). В работе /3/ сообщалось о дублете в той же области спектра ( $1225$  см<sup>-1</sup>) у молекул псевдоизоцианина, адсорбированных на коллоидных частицах серебра. В спектрах остальных цианинов, исследованных в той же работе, присутствовала только одна полоса в этой области. Такой эффект был объяснен как следствие структурной изомерии молекул; в качестве другой возможной причины существования дополнительных линий выдвигалось предположение о различии в типе комбинационно-активных мод из-за изменения группы симметрии у разных молекул и соответствующего изменения правил отбора.

На рис. 2 приводятся полученные спектры гигантского КР в области  $1200 \div 1250$  см<sup>-1</sup> для красителей I и II. Для красителя I (рис. 2а) обнаруживаются два максимума интенсивности ( $1210$  и  $1231$  см<sup>-1</sup>), а для красителя II — лишь один максимум с частотой  $1231$  см<sup>-1</sup>. На рис. 2 (кривые а—в) показана временная эволюция спектра КР для красителя I в процессе лазерного облучения (лазер на парах меди). При увеличении времени облучения интенсивность обеих линий КР уменьшается. Скорость этого уменьшения оказывается различной: низкочастотный компонент ( $1210$  см<sup>-1</sup>) красителя I полностью исчезает после двух часов облучения, интенсивность же высокочастотного компонента ( $1231$  см<sup>-1</sup>) при этом уменьшается лишь в пять раз. В результате спектр КР красителя I оказывается близким к соответствующему спектру красителя II (рис. 2, кривые в,г).

Ослабление интенсивности линий КР красителя под влиянием лазерного воздействия, по-видимому, обусловлено разложением соответствующих



Р и с. 1. Спектры гигантского КР тиакарбоцианиновых красителей I и II при возбуждении непрерывным газовым лазером ( $\lambda=488$ ;  $P=0,1$  Вт).

Р и с. 2. Спектры гигантского КР тиакарбоцианиновых красителей I и II при возбуждении лазером на парах меди: а) спектр красителя I, получен сразу после приготовления образца, время накопления сигнала  $t_H = 3$  мин; б) то же,  $t_H = 12$  мин; в) спектр красителя I, получен после двухчасовой выдержки образца под лазерным облучением,  $t_H = 12$  мин; г) спектр красителя II, получен сразу после приготовления образца,  $t_H = 12$  мин.

молекул. В то же время аномальное падение интенсивности одного из компонентов со временем делает маловероятным предположение о том, что линия  $1210 \text{ см}^{-1}$  обусловлена структурным различием молекул I и II. Более естественно полагать, что существование двух максимумов ( $1210$  и  $1231 \text{ см}^{-1}$ ) в красителе I до облучения обусловлено наличием димеров исследуемых молекул. Это приводит к резонансному взаимодействию соответствующих колебательных термов и проявлению дублетной структуры в спектре КР. В процессе облучения молекулы красителей быстро разлагаются; скорость распада димеров оказывается большей, чем скорость разложения мономеров. Это следует из известного соотношения  $I_6 / I_{12} = K C_m^2 / C_d$ , где  $C_m$  и  $C_d$  — концентрации мономера и димера соответственно;  $K$  — константа ассоциации. Из соотношения интенсивностей линий  $1210$  и  $1231 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2а) можно сделать вывод о том, что до начала лазерного облучения концентрация димера молекул I сравнима с концентрацией мономера.

В работе /3/ обсуждался тот факт, что указанные выше линии лежат в диапазоне частот (около  $1225 \text{ см}^{-1}$ ), который может быть отнесен к валентной полосе, возникающей благодаря присоединению этила к ароматическому кольцу. Влияние димеризации на частоту именно этого колебания подтверждает предположение о том, что димеризация полиметиновых красителей происходит с участием атомов азота /7/.

Таким образом, установлено, что в результате импульсного лазерного воздействия на молекулы красителей, адсорбированные на частицах серебра, происходит уменьшение интенсивности гигантского КР со временем экспозиции. Обнаружено резкое отличие в скоростях спадания сигнала КР со временем для различных линий в области  $1230 \text{ см}^{-1}$ . В соответствии с этим делается вывод о существовании перед облучением красителя димеров молекул типа I (рис. 1): С учетом примерного равенства концентраций димера и мономера перед облучением, установленного на основе сравнения интенсивностей соответствующих линий КР, можно сделать вывод о том, что константа ассоциации  $K$  составляет  $\sim 10^6$  л/моль.

Поступила в редакцию 22 ноября 1984 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов А.Ф., Бобович Я.С. Оптика и спектроскопия, **52**, 385 (1982).
2. Lee P.C., Meisel D. J. Phys. Chem., **86**, 3391 (1982).
3. Akins D.L. J. Coll. Interface Sci., **90**, 373 (1982).
4. Kneipp K., Hinzmann G., Fasler D. Chem. Phys. Lett., **99**, 503 (1983).
5. Kneipp K., Fasler D. Chem. Phys. Lett., **106**, 498 (1984).
6. Dietz F., Köhler H.J. J. Prakt. Chem., **313**, 1101 (1971).
7. Vranchev D.P. et al. Bulg. J. Phys., **V**, 607 (1978).