

СВЕРХБЫСТРАЯ ДИНАМИКА ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫХ АГРЕГАТОВ ИНДОТРИКАРБОЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ**Н. В. Белько^{1,2*}, М. П. Самцов¹, С. А. Тихомиров³, О. В. Буганов³**

УДК 535.34

¹ Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко

Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь; e-mail: nikita.belko@gmail.com

² Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь³ Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь

(Поступила 13 июля 2020)

Методом фемтосекундной абсорбционной спектроскопии возбуждения-зондирования (*pump-probe*) исследована динамика нестационарных спектров поглощения H^* - и J -агрегатов индоотрикарбоцианинового красителя. Релаксация наведенного просветления для H^* -агрегатов реализуется с временными постоянными ~ 3 и ~ 30 пс при накачке излучением с $\lambda_{\text{макс}} = 400$ нм и ~ 30 пс при накачке с $\lambda_{\text{макс}} = 800$ нм. Для J -агрегатов в обоих случаях наблюдается двухэкспоненциальная релаксация с временными постоянными ~ 1 и ~ 20 пс. Быстрая компонента в кинетике просветления полосы H^* -агрегатов при накачке с $\lambda_{\text{макс}} = 400$ нм обусловлена возможностью перехода непосредственно с верхнего края экситонной зоны агрегата в основное состояние, а медленная присутствует вследствие конкурирующего быстрого перехода с верхнего края экситонной зоны на нижний и последующей релаксации с него в основное состояние. Быстрая компонента кинетики просветления полосы J -агрегатов определяется возможностью перехода из нетермализованного экситонного состояния в основное, а медленная — переходом в основное состояние после релаксации в пределах экситонной зоны. Большая длина делокализации экситонов в J -агрегатах (9 молекул) по сравнению с H^* -агрегатами (4 молекулы) проявляется не только в уменьшении полуширины полосы стационарного поглощения, но и в более быстром затухании возбужденных состояний. Показано, что H^* -агрегаты обладают узкой полосой стационарного поглощения при 514 нм и слабым поглощением с максимумом при 756 нм. При накачке с $\lambda_{\text{макс}} = 800$ нм имеет место bathochromное смещение максимумов полос просветления исследуемой системы как следствие проявления неоднородного уширения.

Ключевые слова: полиметиновый краситель, H^* -агрегат, J -агрегат, фемтосекундная спектроскопия, динамика возбужденных состояний.

The dynamics of transient absorption spectra of H^ - and J -aggregates of an indotricarbocyanine dye was studied using femtosecond pump-probe spectroscopy. Transient bleaching decay of the H^* -aggregates proceeds with two time constants of ~ 3 ps and ~ 30 ps upon excitation at 400 nm and with a single time constant of ~ 30 ps upon excitation at 800 nm. Transient bleaching decay of the J -aggregates contains two components with time constants of ~ 1 ps and ~ 20 ps, respectively, upon excitation at both 400 nm and 800 nm. The fast component in the transient bleaching decay of the H^* -aggregates upon excitation at 400 nm correlates with a direct transition from the top of the exciton band to the ground state. The slow component is due to a competing relaxation from the top to the bottom of the exciton band followed by a transition to the ground state. The fast component in the transient bleaching decay of the J -aggregates corresponds to a direct transition from the nonthermalized excitonic state to the ground state. The slow component is related to the tran-*

ULTRAFAST EXCITED-STATE DYNAMICS IN MOLECULAR AGGREGATES OF AN INDO-TRICARBOCYANINE DYE**N. V. Belko^{1,2*}, M. P. Samtsov¹, S. A. Tikhomirov³, O. V. Buganov³** (¹ A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University, Minsk, 220045, Belarus; e-mail: nikita.belko@gmail.com; ² Belarusian State University, Minsk, 220030, Belarus; ³ B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072, Belarus)

sition to the ground state after intraband exciton relaxation is complete. The longer delocalization length of excitons in the J-aggregates (9 molecules) compared to the H*-aggregates (4 molecules) is manifested in the narrowing of the ground-state absorption band and in the faster decay of the excited states. The H*-aggregates possess a narrow ground-state absorption band at 514 nm, and a weak absorption peaked at 756 nm. Upon excitation at 800 nm the transient bleaching peaks undergo a bathochromic shift as a result of inhomogeneous broadening.

Keywords: polymethine dyes, H*-aggregates, J-aggregates, femtosecond spectroscopy, excited-state dynamics.

Введение. Одна из ключевых особенностей полиметиновых (цианиновых) красителей — способность к агрегации в водных растворах [1]. Для этого класса красителей выделяют агрегаты двух типов: J-агрегаты, поглощение которых лежит в батохромной области по сравнению со спектром мономеров, и H-агрегаты с гипсохромно смещенной полосой поглощения (ПП) [2—4]. J-Агрегаты обладают сравнительно узкой ПП [5—7] и, как правило, интенсивной, почти резонансной флуоресценцией [8—12], в то время как H-агрегаты в большинстве случаев не флуоресцируют [2, 13]. Полуширины ПП H-агрегатов и мономеров обычно сопоставимы [2, 4, 14]. Простейшие представители H-агрегатов полиметиновых красителей — образованные двумя молекулами димеры [2, 4, 15]. J- и H-агрегаты различаются взаимной ориентацией составляющих их молекул [4]. У некоторых полиметиновых красителей наряду с поглощением обычных H-агрегатов в спектре проявляется ПП с малой полушириной и значительно большим гипсохромным сдвигом максимума относительно мономеров, которую относят к H*-агрегатам [2, 16—19]. До сих пор не существует единого мнения относительно природы H*-полосы и причин ее необычно малой полуширины [20, 21]. Отсутствие люминесценции у H*-агрегатов [19] ограничивает возможности получения информации о возбужденных состояниях этих объектов и динамике их затухания.

Изучению свойств J- и H-агрегатов методом абсорбционной спектроскопии возбуждения-зондирования посвящено достаточно большое количество публикаций [22—28]. Такие эксперименты дают важную информацию о фотофизических процессах, протекающих в агрегатах, их нелинейных свойствах. В то же время об H*-агрегатах известно крайне мало, возможно, вследствие их неактивности в излучательных переходах [2, 16—19].

Для исследуемого нами индотрикарбоцианинового красителя выявлена способность к образованию H*-агрегатов в водном растворе [19], а при добавлении неорганических солей — также J-агрегатов [29]. Эта особенность позволяет сравнить свойства разных типов агрегатов одного и того же соединения в одном эксперименте. В данной работе исследована динамика нестационарных спектров наведенного поглощения растворов красителя методом фемтосекундной абсорбционной спектроскопии возбуждения-зондирования.

Эксперимент. Исследования проведены с индотрикарбоцианиновым красителем — бромидом 2-{7-[3-диметил-1-триметиленкарбоксо-2(1H)-индолинилен]-хлор-3,5-(О-фенилено)-1,2,5-гексатриен-1-ил}-3-диметил-1-триметилкарбоксо-индоленилия, в водных растворах которого выявлено самоорганизованное образование H*-агрегатов [19], а при определенных условиях — и J-агрегатов [29]. Для получения достаточно концентрированных растворов красителя, необходимых для регистрации нестационарного поглощения, проводилась длительная обработка (~100 мин) ультразвуком (УЗ) (частота 35 кГц, мощность 60 Вт) водной суспензии красителя. Анализ хромато-масс-спектров образцов красителя до и после УЗ-обработки показал неизменность структуры молекул красителя. Использование вместо дистиллированной воды фосфатно-солевого буфера (ФСБ) с pH 7.4 и ионной силой 170 мМ позволило повысить концентрацию красителя в растворе до 1 мМ. Изменение состава агрегированных форм красителя осуществлялось нагреванием раствора до 90°C и последующим охлаждением [29]. Растворы меньшей концентрации готовились разбавлением раствора красителя в ФСБ дистиллированной водой.

Хромато-масс-спектры зарегистрированы с помощью системы Agilent 1200 Rapid Resolution LC с масс-детектором Agilent 6410 Triple Quadrupole LC/MS; спектры поглощения — с помощью спектрофотометров SOLAR PV1251 или PerkinElmer Lambda 1050, спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции — спектрофлуориметра SPEX Fluorolog, а также спектрометра оригинальной разработки при возбуждении полупроводниковыми лазерами с $\lambda = 684$ или 747 нм. Определение времени жизни флуоресценции осуществлялось по методу время-коррелированного счета фотонов [30] при возбуждении излучением полупроводниковых лазеров с $\lambda = 446$ или 650 нм. При регистрации

флуоресценции растворы поддерживались при температуре 20 °С с помощью термостата. При измерениях применялись кварцевые кюветы с толщиной образцов от 60 мкм до 50 мм.

Динамика электронно-возбужденных состояний исследована с помощью метода возбуждения и последующего зондирования образцов фемтосекундными лазерными импульсами (метод кинетической фемтосекундной pump-probe спектроскопии). Нестационарные спектры поглощения зарегистрированы с использованием фемтосекундного спектрометра [31], в основе которого лежит оригинальный генератор фемтосекундных импульсов на Ti:Sp [32], синхронно накачиваемый излучением импульсного YAG:Nd-лазера с пассивной синхронизацией мод и отрицательной обратной связью. Многопроходная система усиления позволяет получать лазерные импульсы длительностью ~150 фс с энергией до 1 мДж и $\lambda_{\text{макс}} = 800$ нм. Импульсы основной частоты делятся на две части с интенсивностями в соотношении 1:4. Более интенсивный пучок служит для формирования возбуждающих импульсов, в качестве которых используется вторая гармоника основной частоты либо сама основная частота. Спектры наведенного оптического поглощения исследуемых образцов зарегистрированы с использованием суперконтинуума, генерируемого в кювете с дистиллированной водой длиной 1 см путем фокусировки в ней меньшей доли импульса основной частоты. Образующий континуум с учетом спектральной чувствительности фотоприемника позволяет формировать зондирующий сигнал в спектральном диапазоне 400—1000 нм. Излучение континуума делится полупрозрачным зеркалом на два одинаковых по интенсивности импульса (опорный и сигнальный), которые фокусируются в образце с использованием зеркальной оптики для минимизации эффектов, связанных с дисперсией групповой скорости. Опорный импульс проходит через кювету с исследуемым веществом до прихода импульса возбуждения. Сигнальный импульс проходит через возбуждаемый объем с определенной задержкой относительно импульса возбуждения, формируемой регулируемой оптической линией задержки. Задержка зондирующего излучения изменяется в диапазоне до 100 пс. Спектры обоих импульсов для каждой лазерной вспышки регистрируются системой на основе полихроматора и ПЗС-матрицы с последующей обработкой данных микропроцессором.

Полуширина кросскорреляционной функции для всех длин волн зондирования ~350 фс. Минимальное регистрируемое изменение оптической плотности составляет $\sim 10^{-3}$ для каждой позиции линии задержки при условии усреднения сигналов по 100 импульсам. Регистрация наведенной плотности проводится в диапазоне 400—800 нм.

Для предотвращения влияния возможной фотодеструкции красителя на результаты измерений нестационарные спектры зарегистрированы в прокачанной кювете с толщиной образца 1 мм. После измерений не выявлено заметного изменения формы спектров стационарного поглощения образцов.

Результаты и их обсуждение. Спектр поглощения раствора индотрикарбоцианинового красителя в ФСБ при концентрации 270 мкМ, приготовленного с помощью УЗ-обработки (рис. 1, кривая 1), по форме близок к спектру поглощения концентрированного водно-этанольного раствора красителя (5 об.% этанола), исследованного в [19]. В спектре поглощения проявляется длинноволновая ПП с максимумом при 680 нм и достаточно большой полушириной, обусловленная суперпозицией поглощения мономеров и димеров, а также узкая интенсивная ПП при 514 нм, которая соответствует H^* -агрегатам красителя. Как показано в [19], H^* -агрегаты исследуемого красителя являются наноструктурами высотой ~10 нм, шириной ~100 нм и длиной ~1 мкм и состоят из большого числа молекул. Также проявляется максимум при 778 нм, который отсутствует в спектре водно-этанольного раствора красителя. Данный раствор, в котором доминирует поглощение H^* -агрегатов, далее обозначен как образец № 1.

В результате нагревания данного раствора до 90 °С и последующего охлаждения до комнатной температуры значительно увеличивается интенсивность ПП при 778 нм и практически полностью исчезает ПП H^* -агрегатов (рис. 1, кривая 2). Полоса при 778 нм обусловлена поглощением J-агрегатов красителя [29]. Следует отметить, что при возбуждении данного раствора излучением с $\lambda = 747$ нм не зарегистрировано сколько-нибудь заметного свечения, т. е. J-агрегаты исследуемого красителя не обладают фотолюминесценцией. При возбуждении раствора излучением с $\lambda = 684$ нм проявляется полоса с максимумом при 738 нм, обусловленная флуоресценцией мономеров красителя [19] (рис. 1, кривая 3). Раствор с интенсивной ПП J-агрегатов обозначен как образец № 2.

В области 320—500 нм для образцов № 1 и 2 проявляются две менее интенсивные широкие ПП (рис. 1, кривые 1, 2). Для разбавленного водного раствора красителя наряду с длинноволновой ПП мономеров при 706 нм в той же спектральной области присутствуют аналогичные коротковолновые ПП (кривая 4). При этом для всех образцов наблюдаются небольшие различия в форме и положении

максимумов регистрируемых полос. Очевидно, что при воздействии излучением с $\lambda_{\text{макс}} = 400$ нм в образцах должны возбуждаться как мономеры, так и присутствующие в растворе агрегаты.

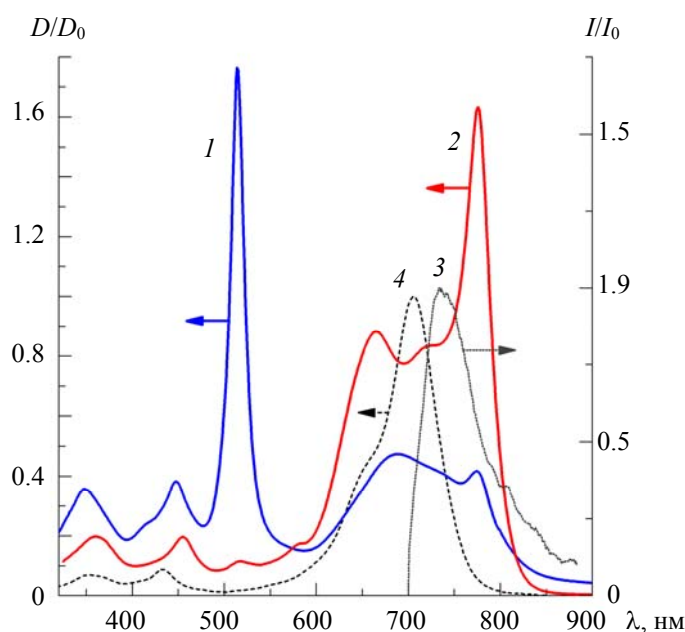


Рис. 1. Спектр поглощения раствора красителя в ФСБ до нагревания (образец № 1) (1), после нагревания до 90 °С и охлаждения до комнатной температуры (образец № 2) (2), нормированный спектр флуоресценции образца № 2 при возбуждении на 684 нм (3), концентрация красителя 270 мкМ, рН 7.4, ионная сила 170 мМ, толщина слоя 60 мкм; нормированный спектр поглощения разбавленного раствора красителя (4), концентрация красителя 0.17 мкМ, толщина слоя 1 см

В нестационарном спектре поглощения образца № 1 при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{макс}} = 400$ нм проявляются широкополосный положительный сигнал с максимумами при 490 и 590 нм, а также отрицательный сигнал в областях, соответствующих стационарному поглощению, с выраженными максимумами при 511, 673 и 776 нм (рис. 2, а). В нестационарном спектре поглощения образца № 2 при такой же накачке проявляются положительный сигнал с максимумом при 590 нм и отрицательные сигналы с максимумами при 655 и 781 нм (рис. 2, б). Близость расположения максимумов и примерное соответствие полуширины полосы просветления при 511 нм и полосы стационарного поглощения при 514 нм для образца № 1 свидетельствуют о том, что отрицательный сигнал при 511 нм обусловлен просветлением ПП Н*-агрегатов.

В нестационарном спектре поглощения этанольного раствора структурно близкого красителя НТС, содержащего только мономеры, наблюдалась полоса наведенного поглощения в области 450—550 нм [33]. В спектре образцов № 1 и 2 зарегистрировано широкополосное наведенное поглощение в области 450—650 нм, которое формируется всеми присутствующими в растворе типами поглощающих центров. Для образца № 1 данная полоса “прорезана” узкой полосой просветления при 511 нм, вследствие чего наблюдаются два максимума наведенного поглощения при 490 и 590 нм.

Широкая полоса просветления с максимумом при 673 нм (655 нм) для образца № 1 (№ 2) по форме и положению соответствует поглощению в стационарном спектре мономеров и димеров красителя. Смещение максимума в спектрах просветления с 673 до 655 нм, изменение формы спектров, а также некоторое несоответствие спектров просветления и стационарного поглощения обусловлены тем, что поглощение в данной области вызвано разными центрами и при переходе от образца № 1 к образцу № 2 различаются соотношения их вкладов в общий спектр просветления. Полоса просветления при $\lambda \approx 780$ нм принадлежит J-агрегатам красителя.

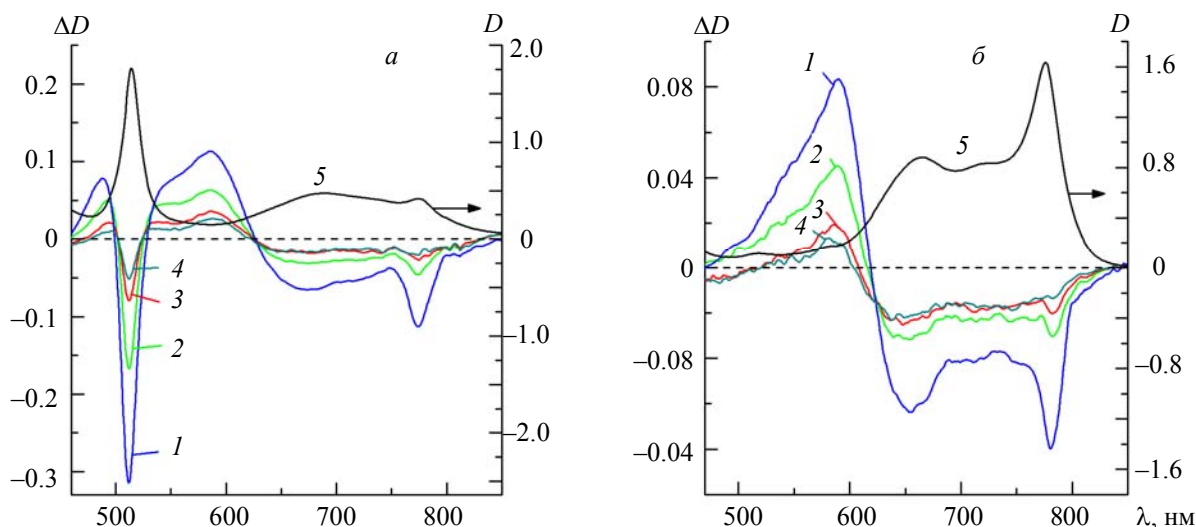


Рис. 2. Спектры наведенного оптического поглощения образцов № 1 (а) и № 2 (б) при задержках зондирующего излучения 0.4 (1), 10.0 (2), 50.0 (3) и 100.0 пс (4), спектр стационарного поглощения (5); энергия импульса накачки 20 (а) и 15 мкДж (б); $\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм; концентрация красителя 270 мкМ, рН 7.4, ионная сила 170 мМ

Нарастание сигнала во всех полосах нестационарного спектра происходит за соответствующее аппаратной функции спектрометра время, т. е. практически без задержки. Изменение оптической плотности в основных максимумах нестационарного спектра поглощения при варьировании задержки описывается биэкспоненциальной кинетикой. Временные постоянные для образцов № 1 и 2 для всех полос, кроме относящейся к H^* -агрегатам, совпадают в пределах погрешности измерений. Для полосы просветления H^* -агрегатов, которая зарегистрирована только для образца № 1, быстрая компонента характеризуется временной постоянной 3.0 ± 0.2 пс с весом 0.09, медленная — 33 ± 2 пс. Для полосы просветления мономеров и димеров временная постоянная быстрой компоненты 1.2 ± 0.2 пс (вес 0.29), медленной — 14.8 ± 1.8 пс. Полоса просветления J-агрегатов характеризуется быстрой компонентой с временной постоянной 1.19 ± 0.16 пс (вес 0.42) и медленной — 21 ± 3 пс. Кинетика изменения наведенного поглощения описывается быстрой компонентой с временной постоянной 1.2 ± 0.2 пс (вес 0.10) и медленной — 21 ± 3 пс.

Наличие быстрой компоненты в кинетике просветления мономеров и димеров может быть связано с переходом в основное состояние из нерелаксированного франк-кондоновского электронно-возбужденного состояния, а медленной — из стабилизированного электронно-возбужденного состояния.

Следует отметить, что при задержке зондирующего излучения 100 пс наведенное изменение оптической плотности в полосах просветления не достигает нуля для всех поглощающих центров, а составляет 10—20 % от максимального значения. Поскольку релаксация возбужденных состояний агрегатов — безызлучательный процесс, одним из возможных объяснений наблюдаемого эффекта является расход высвобождаемой энергии на нагрев раствора в непосредственной близости от поглощающего агрегата. Вследствие повышения температуры происходит обратимый распад агрегатов красителя, что и является причиной остаточного просветления даже при задержке 100 пс. Действительно, как показано в [19, 29], повышение температуры раствора до 40—50 °С приводит к обратной дезагрегации, вследствие чего уменьшается оптическая плотность в полосах стационарного поглощения H^* - и J-агрегатов. Медленно изменяющиеся составляющие в нестационарных спектрах J-агрегатов псевдоизоцианина авторы [27] также связывают с повышением температуры в результате высвобождения энергии электронного возбуждения и распада агрегатов. Вследствие низкого выхода интеркомбинационной конверсии для молекул исследуемого красителя [34] остаточная наведенная оптическая плотность не может быть связана с триплет-триплетным поглощением.

Как известно, димеры цианиновых красителей могут обладать двумя ПП [2, 13], которые соответствуют их переходу в верхнее (нижнее) экситонное состояние и смещены гипсохромно (батохромно) относительно максимума поглощения мономеров. Длинноволновая ПП димеров цианиновых красителей в большинстве случаев обладает малой интенсивностью [2, 35], поэтому ее трудно разрешить в спектре вследствие перекрытия с ПП мономеров. При накачке с $\lambda_{\text{макс}} = 800$ нм можно ожидать возбуждения мономеров, димеров и J-агрегатов красителя, так как излучение накачки попадает в край их ПП. Возбуждение H^* -агрегатов представляется маловероятным при такой накачке, поскольку максимум H^* -полосы в спектре стационарного поглощения расположен при 514 нм, о поглощении в длинноволновой области для H^* -агрегатов до сих пор какая-либо информация отсутствовала.

В действительности при воздействии на образцы № 1 и 2 излучением с $\lambda_{\text{макс}} = 800$ нм форма нестационарного спектра поглощения красителя весьма близка к таковой при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{макс}} = 400$ нм (рис. 3), хотя наблюдается батохромное смещение максимумов практически всех полос. Следует отметить, что при таком возбуждении участок спектра вблизи 800 нм исключается из рассмотрения из-за влияния рассеяния возбуждающего излучения. Кинетика наведенной оптической плотности практически не меняется при переходе к другой длине волны накачки, за исключением полосы просветления H^* -агрегатов, где при накачке с $\lambda_{\text{макс}} = 800$ нм присутствует только одна компонента с временной постоянной 33 ± 2 пс. При этом соотношение отдельных полос в нестационарном спектре и положение максимумов зависят от длины волны накачки, что связано с уровнем возбуждения различных центров и изменением их вклада в суммарный регистрируемый спектр.

Наличие в нестационарном спектре образца № 1 интенсивной узкой полосы просветления с максимумом при 521 нм в области, характерной для H^* -агрегатов, и ее отсутствие в спектре образца № 2 свидетельствуют о том, что эти центры возбуждаются излучением основной частоты титан-сапфирового лазера с $\lambda_{\text{макс}} = 800$ нм. Для выяснения возможности реализации двухфотонных переходов при такой накачке проверено влияние энергии возбуждения на спектры наведенного поглощения. В результате установлена прямо пропорциональная зависимость между величиной наведенного сигнала и энергией импульса накачки с $\lambda_{\text{макс}} = 800$ нм, что свидетельствует об однофотонном характере возбуждения присутствующих в растворе центров поглощения. Полосу просветления с максимумом при 521 нм в таком случае можно объяснить только наличием длинноволнового стационарного поглощения у H^* -агрегатов, которое перекрывается с поглощением мономеров, димеров и J-агрегатов красителя.

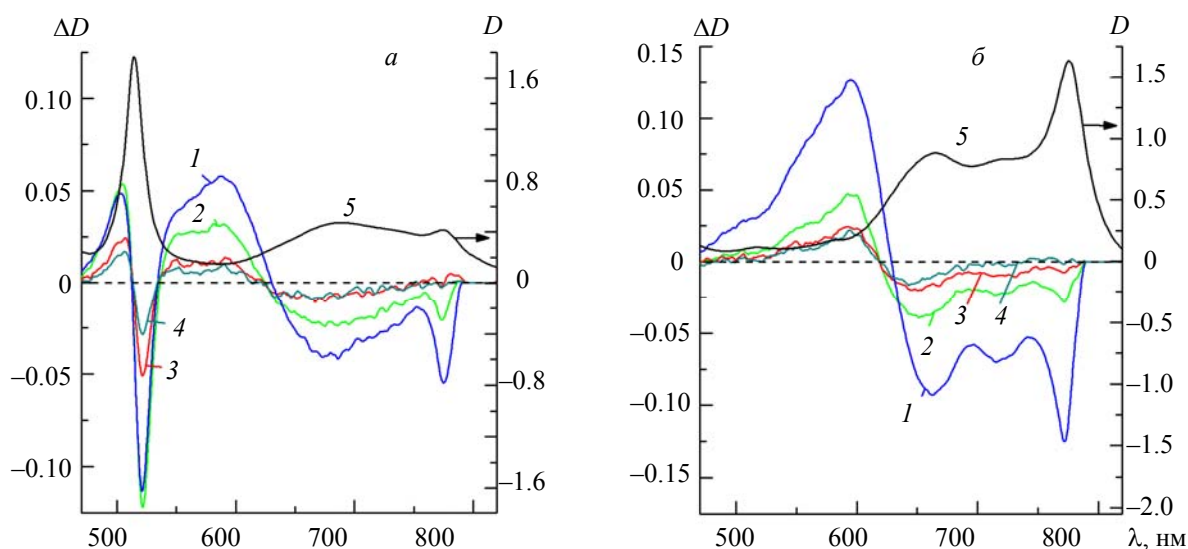


Рис. 3. Спектры наведенного оптического поглощения образцов № 1 (а) и № 2 (б) при задержках зондирующего излучения 0.4 (1), 10.0 (2), 50.0 (3) и 100.0 пс (4), спектр стационарного поглощения (5); энергия импульса накачки 40 (а) и 80 мкДж (б); $\lambda_{\text{возб}} = 800$ нм; концентрация красителя 270 мкМ, рН 7.4, ионная сила 170 мМ

При изменении длины волны накачки с $\lambda_{\text{макс}} = 400$ нм на $\lambda_{\text{макс}} = 800$ нм для образца № 1 наблюдается bathochromное смещение максимума полосы просветления H^* -агрегатов с 511 до 521 нм (376 см^{-1}), мономеров и димеров — с 673 до 677 нм (88 см^{-1}), а также наведенного поглощения с 586 до 588 нм (58 см^{-1}). Для образца № 2 максимум полосы просветления мономеров и димеров смещается с 655 до 662 нм (161 см^{-1}), максимум полосы наведенного поглощения — с 590 до 597 нм (199 см^{-1}). Смещение полосы просветления для J-агрегатов с приемлемой точностью оценить не представляется возможным вследствие влияния рассеянного возбуждающего излучения с $\lambda_{\text{макс}} = 800$ нм на измеряемые спектры в области полосы просветления J-агрегатов. Существенное смещение максимумов полос свидетельствует о проявлении неоднородного уширения. Для молекулярных агрегатов неоднородное уширение может быть связано главным образом с варьированием агрегатов по размерам и структурным нарушениями, а для мономеров и димеров — с различиями в микроокружении. О проявлении неоднородного уширения для J-агрегатов псевдоизоцианина сообщалось в [36, 37].

Количество молекул в агрегатах, на которых делокализовано электронное возбуждение в виде экситона, называют длиной когерентности экситона N_{del} [38, 39]. Увеличение N_{del} приводит к росту силы осциллятора перехода в электронно-возбужденное состояние, вследствие чего наблюдаются уменьшение полуширины полосы стационарного поглощения, а также сокращение времени жизни электронно-возбужденного состояния агрегата по сравнению с мономером.

Параметр N_{del} может быть определен на основании сопоставления спектральной полуширины полос стационарного поглощения или излучательного времени жизни электронно-возбужденного состояния агрегатов и мономеров [38, 39]. Оценка параметра N_{del} проведена из сравнения спектров поглощения по известной формуле [38, 39]:

$$N_{\text{del}} = \frac{3(\Delta\nu_{\text{FWHM}}^{\text{mono}})^2}{2(\Delta\nu_{\text{FWHM}}^{\text{J}})^2} - 1, \quad (1)$$

где $\Delta\nu_{\text{FWHM}}^{\text{J}} = 511 \text{ см}^{-1}$ — полуширина полосы стационарного поглощения J-агрегатов, $\Delta\nu_{\text{FWHM}}^{\text{mono}} = 1339 \text{ см}^{-1}$ — полуширина полосы стационарного поглощения мономеров. Полуширина ПП мономеров найдена из спектров разбавленного водного раствора красителя (рис. 1, кривая 4).

Согласно (1), для J-агрегатов $N_{\text{del}} = 9$ молекул. Целесообразно применить понятие длины делокализации экситона и для H^* -агрегатов индотрикарбозианинового красителя, состоящих из большого числа молекул [19]. Для агрегатов этого типа полуширина полосы стационарного поглощения 756 см^{-1} , что по формуле (1) дает $N_{\text{del}} = 4$ молекулы.

Релаксация просветления для J-агрегатов исследуемого красителя протекает с временными постоянными ~ 1 и ~ 20 пс (для сравнения — известно о сверхбыстрой релаксации просветления в полосе J-агрегатов скварилиевого красителя с временной постоянной 200 фс [28]). В [27] показано, что наведенное просветление для J-агрегатов псевдоизоцианина релаксирует значительно быстрее, чем для его обычных H-агрегатов. Авторы связывают это с более эффективной аннигиляцией синглетных экситонов в J-агрегатах. Аннигиляция экситонов проявляется в виде сокращения времени жизни возбужденного состояния при повышении интенсивности возбуждающего излучения [40]. В случае исследуемого индотрикарбозианинового красителя повышение энергии импульса возбуждения от 40 до 300 мкДж ($\lambda_{\text{макс}} = 800$ нм) в pump-пробе экспериментах не приводит к сокращению временных постоянных кинетики наведенной оптической плотности в полосах просветления H^* - и J-агрегатов. Отсюда следует, что в данных экспериментальных условиях для агрегатов красителя процесс аннигиляции экситонов не актуален.

Кинетика наведенной оптической плотности в полосе просветления H^* -агрегатов характеризуется большими временными постоянными (~ 3 и ~ 30 пс) по сравнению с J-агрегатами (~ 1 и ~ 20 пс). Это коррелирует с меньшей длиной делокализации экситона для H^* -агрегатов.

Проявление в нестационарных спектрах поглощения образца № 1 полосы просветления H^* -агрегатов при накачке излучением с $\lambda_{\text{макс}} = 800$ нм позволяет сделать вывод о том, что данный тип центров обладает стационарным поглощением в этой области. Известно, что в спектрах стационарного поглощения водных растворов некоторых полиметиновых красителей одновременно проявляются H- и J-полосы [4, 12, 41—43], причем обе принадлежат одному и тому же типу поглощающих центров, а не индивидуальным H- и J-агрегатам.

Непосредственное наблюдение длинноволнового поглощения H^* -агрегатов затрудняется многокомпонентностью системы — наличием в растворе мономеров, димеров и J-агрегатов. Спектральные свойства H^* -агрегатов ранее исследованы в концентрированных растворах красителя [19]. В такой

системе длинноволновая полоса Н*-агрегатов перекрывается с поглощением мономеров и димеров, что затрудняет ее идентификацию. В связи с этим для установления положения длинноволновой ПП Н*-агрегатов проведены исследования спектрально-люминесцентных свойств красителя при снижении его концентрации, что позволило уменьшить количество присутствующих в растворе центров поглощения.

При разбавлении раствора красителя в ФСБ водой от 270 до 2.7 мкМ максимум длинноволновой ПП смещается с 660 до 706 нм, полуширина уменьшается с 2496 до 1933 см⁻¹ (рис. 4, кривые 1, 2). Это свидетельствует о снижении концентрации димеров и повышении доли мономеров в результате разбавления раствора. При этом Н*-полоса сохраняется в спектре, что указывает на важную роль гидрофобных и ван-дер-ваальсовых взаимодействий даже в малоконцентрированных растворах красителя. При дальнейшем снижении концентрации красителя Н*-агрегаты распадаются, а полуширина длинноволновой ПП монотонно уменьшается. Серия измерений при последовательном уменьшении концентрации красителя проводилась до тех пор, пока форма спектра поглощения не претерпела изменений при последующем разбавлении. В результате при концентрации красителя 0.17 мкМ полуширина его спектра составила 1694 см⁻¹ (кривая 3). Хотя форма спектра поглощения красителя при разбавлении не изменялась, наблюдался заметный рост молярного коэффициента поглощения в максимуме полосы 706 нм. Это свидетельствует о том, что даже при таком разбавлении в растворе присутствуют следовые количества ассоциатов молекул. При концентрации красителя 0.17 мкМ спектр его поглощения наиболее близок к спектру возбуждения флуоресценции при $\lambda_{\text{рег}} = 810$ нм (кривая 4). Для более концентрированного раствора (2.7 мкМ) спектры возбуждения и испускания флуоресценции раствора совпадают со спектрами при концентрации 0.17 мкМ (кривые 4, 5). При этом время жизни флуоресценции красителя в растворах с концентрацией 2.7 и 0.17 мкМ совпадает и составляет 0.5 ± 0.1 нс при возбуждении на 446 или 650 нм. Полученные данные свидетельствуют о том, что флуоресценция в исследуемом диапазоне концентраций вызвана одним и тем же центром испускания — мономерами красителя. Различия спектров поглощения и возбуждения флуоресценции обусловлены присутствием в растворе ассоциатов.

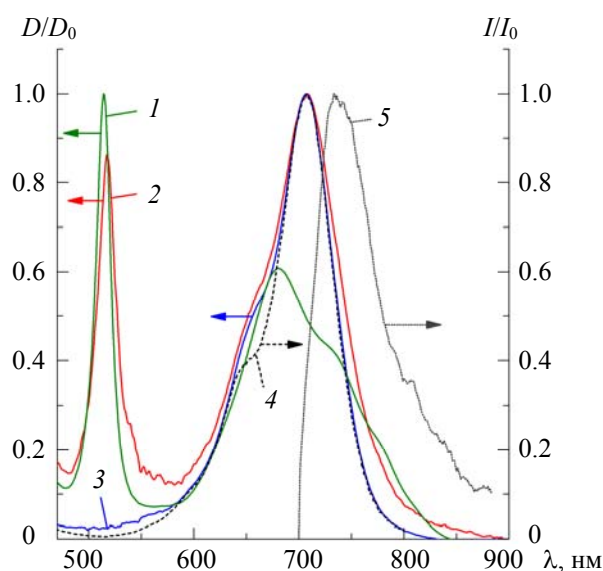


Рис. 4. Нормированные спектры поглощения раствора красителя в ФСБ концентрации 270 мкМ (1), водных растворов красителя концентраций 2.7 (2) и 0.17 мкМ (3); нормированные спектры возбуждения ($\lambda_{\text{рег}} = 810$ нм) (4) и испускания ($\lambda_{\text{возб}} = 690$ нм) (5) флуоресценции водного раствора красителя концентрации 0.17 мкМ

Сопоставление спектров поглощения растворов красителя концентраций 2.7 и 0.17 мкМ демонстрирует близость формы длинноволновой полосы, при этом Н*-полоса проявляется только при 2.7 мкМ (рис. 5, кривые 1, 2). Это позволяет разложить спектр на составляющие путем вычитания нормированного спектра поглощения красителя при концентрации 0.17 мкМ из нормированного

спектра его поглощения при концентрации 2.7 мкМ. В результате получается спектр, состоящий из двух полос с максимумами при 514 и 756 нм (кривая 3).

Максимум ПП димеров красителя в водном растворе расположен при 658 нм [19], поэтому слабое поглощение в области 600—700 нм в разностном спектре может быть отнесено к данному типу центров. Полоса с максимумом при 756 нм не может соответствовать длинноволновому переходу димеров, поскольку в большинстве случаев для димеров цианиновых красителей сила осциллятора перехода в верхнее экситонное состояние значительно больше, чем в нижнее [2, 35]. С учетом того что при накачке с $\lambda_{\text{макс}} = 800$ нм в нестационарном спектре поглощения проявляется полоса просветления H^* -агрегатов, полосу стационарного поглощения при 756 нм обоснованно можно отнести к длинноволновому переходу в агрегатах этого типа.

Наличие двух ПП в спектре стационарного поглощения H^* -агрегатов индотрикарбоцианинового красителя можно объяснить с позиции экситонной теории, развитой в [13]. Сложное микроскопическое строение агрегата приводит к возникновению в спектре его поглощения двух полос, смещенных в разных направлениях относительно положения максимума мономеров [41—45]. При этом экситонная теория не объясняет малую полуширину H^* -полосы [20].

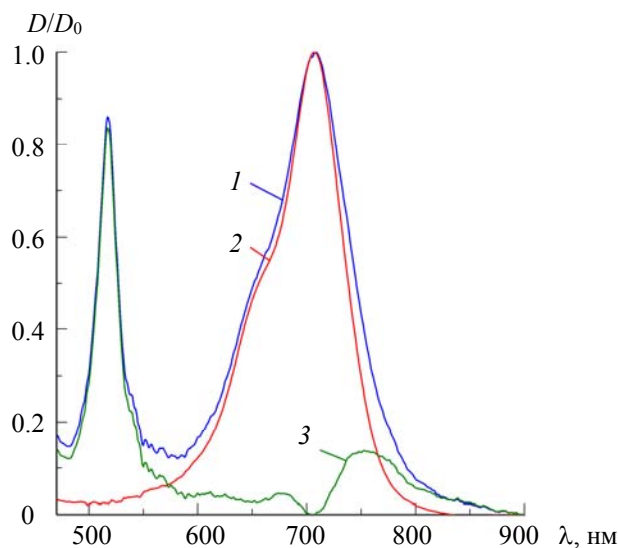


Рис. 5. Нормированные спектры поглощения водного раствора красителя концентраций 2.7 (1) и 0.17 мкМ (2); 3 — разностный спектр, полученный путем вычитания спектра 2 из 1

Форма спектра H^* -агрегатов может быть также интерпретирована в рамках теории переноса заряда, разработанной в работах [20, 21, 46]. Из этих теоретических представлений следует, что спектр поглощения H^* -агрегатов состоит из узкой интенсивной полосы и сопровождающего ее широкого длинноволнового крыла. Оцененное положение максимумов ПП H^* -агрегатов исследуемого индотрикарбоцианинового красителя при 514 и 756 нм, т. е. по обе стороны от максимума поглощения его мономеров при 706 нм, с одной стороны, согласуется с экситонной теорией, а с другой — может в большей степени соответствовать расчетам [21]. При этом следует учитывать возможное недостаточно высокое качество проведенной деконволюции при определении формы длинноволновой ПП H^* -агрегатов.

Наличие в спектре стационарного поглощения H^* -агрегатов двух полос свидетельствует о возможности переходов из основного состояния в состояния, расположенные на верхнем и на нижнем крае экситонной зоны. Это согласуется с наличием двух компонент в кинетике просветления в полосе H^* -агрегатов. Быстрая компонента кинетики характеризует прямой переход с верхнего края экситонной зоны в основное состояние, медленная связана с быстрой релаксацией на нижний край экситонной зоны, конкурирующей с прямым переходом в основное состояние, с последующим более медленным переходом в основное состояние [47]. Такая интерпретация подтверждается отсутствием быстрой компоненты при накачке с $\lambda_{\text{макс}} = 800$ нм, когда H^* -агрегаты сразу переводятся на нижний край экситонной зоны.

В отличие от H^* -агрегатов кинетики затухания просветления в полосе J -агрегатов исследуемого красителя содержат две компоненты независимо от длины волны накачки. Быструю компоненту кинетики просветления в полосе J -агрегатов индотрикарбоцианинового красителя можно связать с прямым переходом в основное состояние из нетермализованного экситонного состояния, медленную — с переходом в основное состояние, который осуществляется после релаксации в пределах экситонной зоны.

Отметим, что в [25] быструю компоненту в кинетике наведенной оптической плотности для J -агрегатов псевдоизоцианина связывали с переходом из многоэкситонного состояния в одноэкситонное, медленную — с переходом из одноэкситонного состояния в основное. При этом одно- и многоэкситонное состояния определяются присутствием в одном агрегате одного или нескольких электронных возбуждений. При наличии переходов из многоэкситонного состояния спектр наведенного оптического поглощения характеризуется дисперсионной формой с ослаблением поглощения в длинноволновой области и усилением в коротковолновой [28]. Поскольку для J -агрегатов исследуемого красителя проявляется лишь ослабление поглощения, переходы из многоэкситонных состояний не актуальны в данных условиях эксперимента.

Заключение. Спектрально-кинетические свойства молекулярных агрегатов индотрикарбоцианинового красителя исследованы с помощью фемтосекундной pump-probe спектроскопии и спектроскопии стационарного поглощения. Установлено, что H^* -агрегаты красителя характеризуются двумя полосами поглощения: узкой интенсивной при 514 нм и широкой малоинтенсивной при 756 нм. Релаксация просветления в коротковолновой H^* -полосе происходит с временными постоянными ~3 и ~30 пс. Электронное возбуждение (экситон) для данных агрегатов делокализуется на четырех молекулах. Быстрая компонента обусловлена прямым переходом с верхнего края экситонной зоны в основное состояние, медленная связана с быстрой релаксацией на нижний край экситонной зоны, конкурирующей с прямым переходом в основное состояние, с последующим более медленным переходом в основное состояние.

J -Агрегаты красителя характеризуются интенсивной полосой стационарного поглощения при 778 нм и отсутствием флуоресценции, отличаются более быстрой релаксацией в полосе просветления с временными постоянными ~1 и ~20 пс, а также большей длиной делокализации экситона, составляющей девять молекул. Быстрая компонента соотносится с непосредственным переходом из нетермализованного экситонного состояния в основное, медленная — с переходом в основное состояние после релаксации в пределах экситонной зоны. Более быстрое затухание возбужденных состояний J -агрегатов по сравнению с H^* -агрегатами может быть следствием увеличения длины делокализации экситонов.

- [1] **A. Ishchenko.** Russ. Chem. Rev., **60**, N 80 (1991) 865—884
- [2] **H. Herz.** Advances in Colloid and Interface Science, **8**, N 3 (1977) 237—298
- [3] **A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. P. Behera.** Chem. Rev., **100**, N 6 (2000) 1973—2011
- [4] **F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller.** Angew. Chem. Int. Ed., **50**, N 15 (2011) 3376—23410
- [5] **E. E. Jelley.** Nature, **138**, N 3502 (1936) 1009—1010
- [6] **E. E. Jelley.** Nature, **139**, N 3519 (1937) 631—632
- [7] **G. Scheibe.** Angew. Chem., **50**, N 11 (1937) 212—219
- [8] **S. De Boer, D. A. Wiersma.** Chem. Phys. Lett., **165**, N 1 (1990) 45—53
- [9] **V. F. Kamalov, I. A. Struganova, T. Tani, K. Yoshihara.** Chem. Phys. Lett., **220**, N 3-5 (1994) 257—261
- [10] **I. A. Struganova, H. Lim, S. A. Morgan.** J. Phys. Chem. B, **106**, N 42 (2002) 11047—11050
- [11] **T. D. Slavnova, A. K. Chibisov, H. Görner.** J. Phys. Chem. A, **109**, N 21 (2005) 4758—4765
- [12] **H. von Berlepsch, C. Boettcher.** Langmuir, **29**, N 16 (2013) 4948—4958
- [13] **M. Kasha, H. R. Rawls, M. Ashraf El-Bayoumi.** Pure Appl. Chem., **11**, N 3-4 (1965) 371—392
- [14] **A. N. Jordan, S. Das, N. Siraj, S. L. de Rooy, M. Li, B. El-Zahab, L. Chandler, G. A. Baker, I. M. Warner.** Nanoscale, **4**, N 16 (2012) 5031—5038
- [15] **U. Rösch, S. Yao, R. Wortmann, F. Würthner.** Angew. Chem. Int. Ed., **45**, N 42 (2006) 7026—7030
- [16] **A. V. Ruban, P. Horton, A. J. Young.** J. Photochem. Photobiol. B: Biol., **21**, N 2-3 (1993) 229—234

- [17] H. Asanuma, K. Shirasuka, T. Takarada, H. Kashida, M. Komiyama. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, N 8 (2003) 2217—2223
- [18] N. Ryu, Y. Okazaki, E. Pouget, M. Takafuji, S. Nagaoka, H. Ihara, R. Oda. *Chem. Commun.*, **53**, N 63 (2017) 8870—8873
- [19] Н. В. Белько, М. П. Самцов, Г. А. Гусаков, Д. С. Тарасов, А. А. Луговский, Е. С. Воропай. *Журн. прикл. спектр.*, **85**, № 6 (2018) 868—878 [N. V. Belko, M. P. Samtsov, G. A. Gusakov, D. S. Tarasau, A. A. Lugovski, E. S. Voropay. *J. Appl. Spectr.*, **85**, N 6 (2018) 997—1005]
- [20] V. V. Egorov. *AIP Advances*, **4**, N 7 (2014) 077111
- [21] V. V. Egorov. *Royal Soc. Open Sci.*, **4**, N 5 (2017) 160550
- [22] Y. Wang. *J. Opt. Soc. Am. B*, **8**, N 5 (1991) 981—985
- [23] H. Fidler, J. Knoester, W. A. Wiersma. *J. Chem. Phys.*, **98**, N 8 (1993) 6564—6566
- [24] A. E. Johnson, S. Kumazaki, K. Yoshihara. *Chem. Phys. Lett.*, **211**, N 6 (1993) 511—515
- [25] K. Minoshima, M. Taiji, K. Misawa, T. Kobayashi. *Chem. Phys. Lett.*, **218**, N 1-2 (1994) 67—72
- [26] J. Moll, S. Daehne, J. R. Durrant, D. A. Wiersma. *J. Chem. Phys.*, **102**, N 16 (1995) 6362—6370
- [27] R. F. Khairutdinov, N. Serpone. *J. Phys. Chem. B*, **101**, N 14 (1997) 2602—2610
- [28] M. Furuki, O. Wada, L. S. Pu, Y. Sato, H. Kawashima, T. Tani. *J. Phys. Chem. B*, **103**, N 36 (1999) 7607—7612
- [29] Н. В. Белько, М. П. Самцов, А. П. Луговский. *Журн. Бел. гос. ун-та. Физика*, № 2 (2020) 19—26
- [30] Е. С. Воропай, М. П. Самцов, К. Н. Каплевский, А. Е. Радько, К. А. Шевченко. *Вестн. Бел. гос. ун-та. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика*, № 3 (2002) 7—13
- [31] А. П. Блохин, М. Ф. Гелин, О. В. Буганов, В. А. Дубовский, С. А. Тихомиров, Г. Б. Толсторожев. *Журн. прикл. спектр.*, **70**, № 1 (2003) 66—72 [A. P. Blokhin, M. F. Gelin, O. V. Buganov, V. A. Dubovskii, S. A. Tikhomirov, G. B. Tolstorozhev. *J. Appl. Spectr.*, **70** (2003) 70—78]
- [32] Н. А. Борисевич, О. В. Буганов, С. А. Тихомиров, Г. Б. Толсторожев, Г. Л. Шкред. *Квант. электрон.*, **28** (1999) 225—231
- [33] М. П. Самцов, С. А. Тихомиров, О. В. Буганов, К. Н. Каплевский, Д. Г. Мельников, Л. С. Ляшенко. *Журн. прикл. спектр.*, **76**, № 5 (2008) 823—829 [M. P. Samtsov, S. A. Tikhomirov, O. V. Buganov, K. N. Kaplevsky, D. G. Melnikov, L. S. Lyashenko. *J. Appl. Spectr.*, **76**, N 6 (2009) 783—790]
- [34] М. П. Самцов, Е. С. Воропай, К. Н. Каплевский, Д. Г. Мельников. *Журн. прикл. спектр.*, **75**, № 5 (2008) 684—693 [M. P. Samtsov, E. S. Voropai, K. N. Kaplevskii, D. G. Mel'nikov. *J. Appl. Spectr.*, **75**, N 5 (2008) 692—699]
- [35] W. West, S. Pearce. *J. Phys. Chem.*, **69**, N 6 (1965) 1894—1903
- [36] K. Misawa, S. Machida, K. Horie, T. Kobayashi. *Chem. Phys. Lett.*, **240**, N 1-3 (1995) 210—215
- [37] T. Kobayashi, K. Misawa. *J. Lumin.*, **72** (1997) 38—40
- [38] L. D. Bakalis, J. Knoester. *J. Lumin.*, **87** (2000) 66—70
- [39] Ю. В. Малюкин, А. В. Сорокин, В. П. Семиноженко. *Физика низких температур*, **42**, № 6, (2016) 551—566 [Y. V. Malyukin, A. V. Sorokin, V. P. Semynozhenko. *Low Temperature Physics*, **42**, N 6 (2016) 429—440]
- [40] V. Sundström, T. Gillbro, R. A. Gadonas, A. Piskarskas. *J. Chem. Phys.*, **89**, N 5 (1988) 2754—2762
- [41] I. G. Scheblykin, M. A. Drobizhev, O. P. Varnavsky, M. Van der Auweraer, A. G. Vitukhnovsky. *Chem. Phys. Lett.*, **261**, N 1-2 (1996) 181—190
- [42] О. П. Варнавский, М. Ван дер Аверер, А. Г. Витухновский, И. Г. Щеблыкин. *Опт. и спектр.*, **84** (1998) 922—927 [O. P. Varnavsky, M. Van der Auweraer, A. G. Vitukhnovsky, I. G. Scheblykin. *Opt. and Spectrosc.*, **84** (1998) 922—927]
- [43] B. Birkan, D. Gulen, S. Ozelik. *J. Phys. Chem. B*, **110**, N 22 (2006) 10805—10813
- [44] H. von Berlepsch, C. Boettcher. *J. Chem. Phys. B*, **119**, N 35 (2015) 11900—11909
- [45] N. J. Hestand, F. C. Spano. *Chem. Rev.*, **118**, N 15 (2018) 7069—7163
- [46] V. V. Egorov. *Phys. Proc.*, **2**, N 2 (2009) 223—326
- [47] I. G. Scheblykin, M. M. Bataiev, M. van der Auweraer, A. G. Vitukhnovsky. *Chem. Phys. Lett.*, **316**, N 1-2 (2000) 37—44