

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Kvantinės elektronikos katedra

Darius Dementavičius

POLIMETININIŲ DAŽIKLIŲ SU DIMETIL-7,8,9,10-TETRAHIDRO-6H[1,2-
A]INDOLIUMO IR MALONITRILO BEI 1,3-DIETIL-TIOBARBITURATINĖS RŪGŠTIES
GRUPĖMIS FOTOIZOMERIZACIJOS DINAMIKOS TYRIMAS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Lazerinės technologijos studijų programa

Studentas

Darbo vadovas

Recenzentas

Katedros vedėjas

Darius Dementavičius

doc. Mikas Vengris

prof. Roaldas Gadonas

prof. Valdas Sirutkaitis

Vilnius, 2016

Turinys

Įvadas	3
Organinių junginių pritaikymas molekulinėje elektronikoje	5
Fotochrominiai jungikliai	5
Izomerizacija dvifotone sugertimi	8
Spintronika	9
Merocianininiai dažai	11
Elektroninė merocianininių dažų struktūra	12
Merocianininių dažų sugerties ir fluorescencijos spektrai	13
Eksperimentiniai metodai.....	15
Eksperimentų techninė realizacija	15
Nano-mikro-milisekundinės skirtuminės sugerties matavimų sistema	18
Globalinė analizė	20
Medžiagos ir bandinių paruošimas	22
Tyrimas	25
Nuostovieji <i>il_cn</i> ir <i>il_etb</i> junginių grupių sugerties ir fluorescencijos spektrai.....	25
Ultraspartieji sugerties pokyčiai: junginių serija: <i>il_cn</i>	27
Junginių serija: <i>il_etb</i>	30
Ilgalaikiai matavimai	33
Rezultatų aptarimas	37
Išvados ir rezultatai	41
Literatūra	42
Darbo santrauka anglų kalba.....	44
Darbo santrauka lietuvių kalba.....	45
Bibliografinis aprašas ir anotacija.....	47

Ivadas

Merocianiniai junginiai yra polimetininių dažų klasė, kuri jau daugelį metų traukianti įvairių sričių mokslininkų dėmesį. Pirmasis polimetininių dažų panaudojimas buvo susijęs su fotoemulsijų jautrumo šviesai padidinimu [1]. Vėliau, XX amžiuje atsiradus lazeriams, šių dažų pritaikymo sričių skaičius smarkiai padidėjo. Polimetininiai dažai pasižymi gana siaurais sugerties ir fluorescencijos spektrais, kuriuos galima keisti plačiose ribose, manipuluojant junginio molekulės chemine sudėtimi.

Polimetininės molekulės yra sudarytos iš polimetininės grandinės, kuri yra sudaryta iš anglies atomų, tarp kurių viengubos ir dvigubos jungtys, ir tos grandinės galuose esančių dviejų funkcinių grupių, kurios gali būti sudarytos iš įvairių ciklinių ir neciklinių organinių junginių. Varijuojant polimetininės grandinės ilgį ir funkcinių grupių sudėtį ir yra keičiamos tokių organinių junginių savybės.

Merocianiniai iš didesnės polimetininių dažų klasės išsiskiria tuo, kad polimetininės grandinės galuose esančios grupės yra nevienodos. Dėl šios priežasties molekulėje atsiranda elektroninė asimetrija. Polimetininės grandinės galuose esančios grupės yra linkusios per pačią grandinę dalinai pasikeisti krūvininkais. Ši galimybė lemia įdomias merocianininių dažų savybes.

Merocianiniai dažai yra pritaikomi kuriant naujas medžiagas netiesinės optikos elementams, telekomunikacijų technologijose, kuriant saulės energijos įrenginius. Kadangi merocianinių savybės stipriai priklauso nuo juos supančios aplinkos, šie dažai buvo pasitelkti atliekant cheminę ir fizikinę analizę. Merocianiniai buvo vienas iš pirmųjų įrankių siekiant įvertinti įvairių tirpiklių poliškumą. Pasitelkiant šiuos dažus yra bandoma sukurti naujo tipo vaistus, skirtus gydyti vėžiui.

Dar viena svarbi sritis, kurioje yra pritaikomi merocianiniai yra optoelektronika. Iš vientisų kristalinių medžiagų gaminami kompiuteriniai elementai artėja prie savo galimybių ribos, o siekiant vis didesnės miniatiūrizacijos ir didesnių skaičiavimo pajėgumų tokių elementų kaina sparčiai didėja. Naujo tipo loginiai elementai, sudaryti iš vienos molekulės, suteiktų galimybių kuriant elektronines schemas. Panaudojus molekulinis loginius elementus būtų pratęstas Moore'o dėsnio galiojimas.

Kadangi tokiomis kryptimis nukreiptų tyrimų metu neretai yra siekiama stebėti organinėse molekulėse vykstančius procesus, kurie dažnai pasižymi nanosekundinėmis ar pikosekundinėmis vyksmų trukmėmis, yra reikalingas ypatingas stebėjimo metodas. Tam yra pasitelkiama žadinimo-zondavimo ultrasparčioji spektroskopija. Norint stebėti greitai įvykstančių procesų dinamiką yra reikalingas labai greitas stebėjimo įrankis. Toks įrankis yra lazerių šviesos

žybsniai. Žadinimo-zondavimo eksperimentų metu dažniausiai yra naudojami du ultratrumpieji lazeriniai impulsai, kurių vienas yra panaudojamas sužadinti bandinyje vykstančius procesus, o kitas – zonduoti juos įvairiose jų stadijose.

Šio darbo tikslas – ištirti naujai susintetintas merocianinų klasės molekules, nustatant kaip jų ultrasparčiąją dinamiką veikia skirtingos šoninės grupės ir kaip ji priklauso nuo konjuguotų jungčių grandinės ilgio.

Siekiant šio tikslo buvo atlikti 6 skirtingų merocianininių dažų nuostoviosios sugerties bei fluorescencijos ir žadinimo-zondavimo eksperimentai. Taip pat buvo atlikti ilgalaikiai žadinimo-zondavimo matavimai leidžiantys ištirti bandiniuose vykstančių procesų dinamiką iki 0,8 ms trukmių.

Buvo pabandyta paaiškinti šiuose dažuose vykstančių procesų fizikinę prigimtį ir pasiūlyti fenomenologinį modelį, leidžiantį paaiškinti eksperimentų rezultatus.

Organinių junginių pritaikymas molekulinėje elektronikoje

Įvairūs organiniai junginiai pritraukė mokslininkų susidomėjimą dėl potencialo iš jų sukurti naujo tipo elektroninius komponentus. Augant kompiuterinių komponentų pajėgumams, taip pat didėjant ir tų pajėgumų poreikiui, yra siekiama vis didesnio elektronikos komponentų sumažinimo. Iš kristalinės medžiagos pagamintos elektroninės schemos pamažu artėja prie savo galimybių ribos. Iš organinių molekulių gaminami komponentai galėtų atverti naujų galimybių šioje mokslo ir pramonės srityje. Pasitelkiant molekulinis komponentus galėtų būti pratęstas ir Moore' o dėsnio galiojimo laikas, kuris teigia, kad procesoriuose naudojamų tranzistorių skaičius maždaug kas dvejus metus padidėja dvigubai.

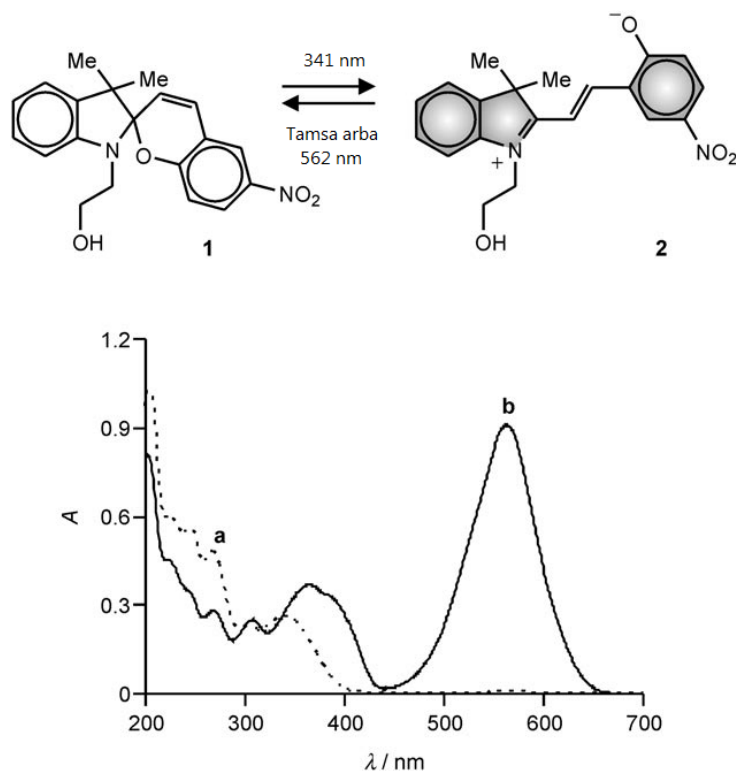
Molekuliniame lygmenyje vykstančiuose procesuose pasireiškia kvantavimas, todėl jų veikimo aprašymas smarkiai skiriasi nuo tradicinėje elektronikoje vykstančių procesų, kuriuose dalyvauja tolygūs krūvininkų srautai. Kvantinė procesų prigimtis taip pat sukuria nemažai sunkumų, kuriuos būtina išspręsti prieš sėkmingai sukuriant naujo tipo elektronines grandines. Su problemomis yra susiduriama kuriant kontaktus tarp molekulinų junginių ir metalų, junginių su pakankamai stabiliomis būsenomis ir kitose srityse.

Šiuo metu didžiausias dėmesys yra skiriamas naujų organinių molekulių, pasižyminčių naudingomis savybėmis, ieškojimui ir pačių elektroninių kontaktų kūrimui. Iš molekulinų darinių ne tik teoriškai, bet jau ir praktiškai buvo pagaminti atminties bei loginiai elementai, fotochrominiai jungikliai bei šviesos jutikliai. Šiame skyriuje bus trumpai apžvelgta keletas organinių junginių, naudojamų kuriant molekulinę elektroniką, savybių ir jų pritaikymo pavyzdžių.

Fotochrominiai jungikliai

Fotochrominiai jungikliai yra medžiagos, kurias paveikus šviesa, pasikeičia jų optinės savybės, kurios vėliau gali atsistatyti. Dažnai tai reiškia, kad terpės, kuriose yra tokių medžiagų, iš skaidrių pasidaro spalvotos. Tačiau kitais atvejais dėl fotochrominių savybių galima manipuluoti ir medžiagų lūžio rodiklių vertėmis bei kitomis savybėmis. Fotochrominės savybės gali pasireikšti tiek dėl reakcijų vykstančių pačioje molekulėje, tiek sąveikaujant dviems (vienodoms ar skirtingoms) molekulėms. Vienoje molekulėje vykstančios reakcijos gali būti molekulės izomerizacija, protono pernaša, kovalentinės cheminės jungties nutraukimas ir kitos. Vykstant reakcijai tarp dviejų junginių gali būti pernašamas elektronas, dvi tos pačios molekulės dalys, kurių ne visos cheminės jungtys yra įsotintos, gali suformuoti ciklinį darinį [5].

4 pav. yra pavaizduotas bespalvis spiropiraninis junginys (1), kuris, ištirpintas acetonitrile, pasižymi sugertimi tik ties ultravioletine sritimi (žemiau brūkšniuota linija yra pažymėtas sugerties spektras). Tačiau jį apšvietus nuolatine 341 nm spinduliuote įvyksta izomerizacija ir junginys tampa (2) pavidalo. Tokios formos molekulė jau pasižymi stipria sugerties linija ties maždaug 560 nm (vientisa linija pažymėtas sugerties spektras) [7].



Pav. 4. Spiropiraninio junginio formulė prieš (1) ir po (2) fotochrominės reakcijos. Taškuota (a) linija yra pažymėtas (1) junginio sugerties spektras, vientisa linija (b) – (2) junginio [7].

Pirmo junginio izomeras (2) į pradinę būseną atsistato po kiek laiko paliktas tamsoje arba apšviestas 562 nm bangos ilgio šviesa. Turint du šaltinius, kurių vienas spinduliuoja ultravioletinę spinduliuotę, o kitas – žalios spalvos, galima sukonstruoti šviesa reguliuojamą NOT loginį elementą. Kai ultravioletinė šviesa yra išjungta – į elementą įeinančio bito vertė yra lygi 0 – medžiagos tirpalas yra skaidrus ir pro jį praeina visa į jį kritusi žalia spinduliuotė. Už kiuvetės su tirpalu esantis detektorius fiksuoja spinduliuotę ir išeinančiam bitui yra priskiriama 1 vertė. Kai įeinančio bito vertė yra lygi 1 – ultravioletinės spinduliuotės šaltinis veikia fotochrominį tirpalą, ištirpintas junginys izomerizuojasi ir tampa neskaidrus į jį krintančiai spinduliuotei. Detektorius rodo žemą signalą ir išeinančio bito vertei yra priskiriama 0.

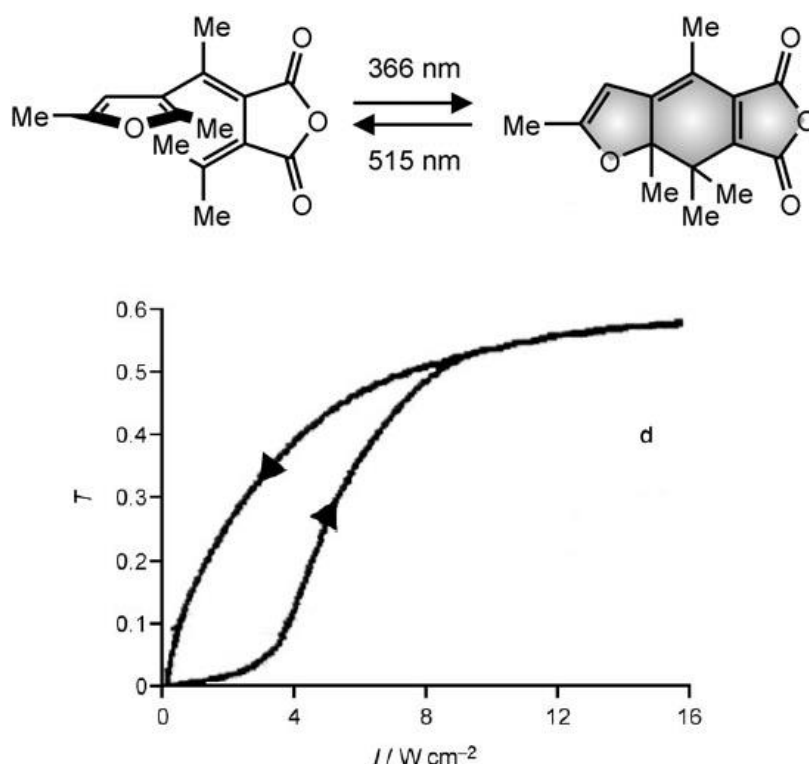
Pasitelkiant galimybę moduluoti ne tik sugerties intensyvumui, bet ir lūžio rodiklį, galima sukurti elementus, skirtus kompiuterinei atminčiai. Medžiaga, kurios sugertis kartu su lūžio

rodikliu gali būti keičiama, yra patalpinta tarp dviejų iš dalies atspindinčių plokštelių, kurios veikia kaip Fabri-Pero interferometras. Interferometras praleis šviesą tik tada, kai bus tenkinama tokia sąlyga [5]:

$$m\lambda = 2l \quad (5).$$

Kai ši lygtis yra tenkinama, daugelis atspindžių nuo interferometro sienelių konstruktyviai interferuoja ties jomis ir interferometras tampa iš dalies pralaidus. Toliau stovintiu detektoriumi yra užfiksuojama praėjusi šviesa.

Tarp interferometro, kuris yra suderintas 515 nm, plokštelių patalpinus organinę plėvelę legiruoatą pav. 5 pavaizduotu fulgidu [5] ir apšvietus jį vienodo intensyvumo 366 nm bei kintamo intensyvumo 515 nm spinduliuotėmis galima gauti elementą, kurio pralaidumo priklausomybės nuo kintamo 515 nm spinduliuotės intensyvumo kreivė sudaro histerezės kilpą.



Pav. 5. Fabri-Pero interferometro, užpildyto organine juostele legiruota aukščiau pavaizduotu fulgidu, pralaidumo priklausomybės nuo 515 nm spinduliuotės intensyvumo histerezės kilpa [5].

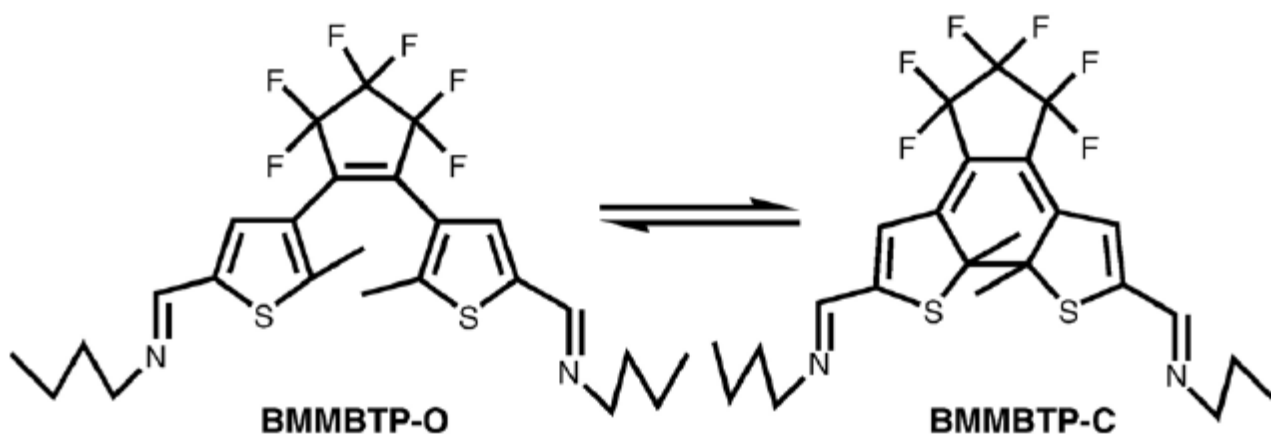
Apšvietus pavaizduotą junginį 366 nm bangos ilgio šviesa susiformuos termiškai stabilus izomeras, kuris į savo pradinę būseną transformuojasi tik apšviestas 515 nm spinduliuote. Medžiagą apšvietus dviejų minėtų bangos ilgių šviesa iš karto, joje nuolat vyksta junginio

izomerizacija iš vienos būsenos į kitą. Dėl šios priežasties, priklausomai nuo 515 nm šviesos intensyvumo kitimo, galima gauti dvi skirtingas interferometro pralaidumo vertes ties tuo pačiu intensyvumu. Ši savybė gali būti išnaudojama kuriant naujo tipo kompiuterinės atminties elementus [5].

Izomerizacija dvifotone sugertimi

Atminties elementus galima būtų įgyvendinti ir pasitelkus galimybę moduluoti medžiagos fluorescenciją. Dvifotone sugertimi galima manipuluoti trimatėje terpėje patalpintų junginių izomerinėmis būsenomis, kurių viena yra fluorescuojanti, o kita ne [5]. Keičiant izomerines būsenas galima įrašyti duomenis, iš fluorescencijos - juos nuskaityti. Tokiu būdu, pasitelkiant dvifotonės sugerties erdvines savybes, galima būtų sukurti didelio bitų tankio optinės atminties sistemas.

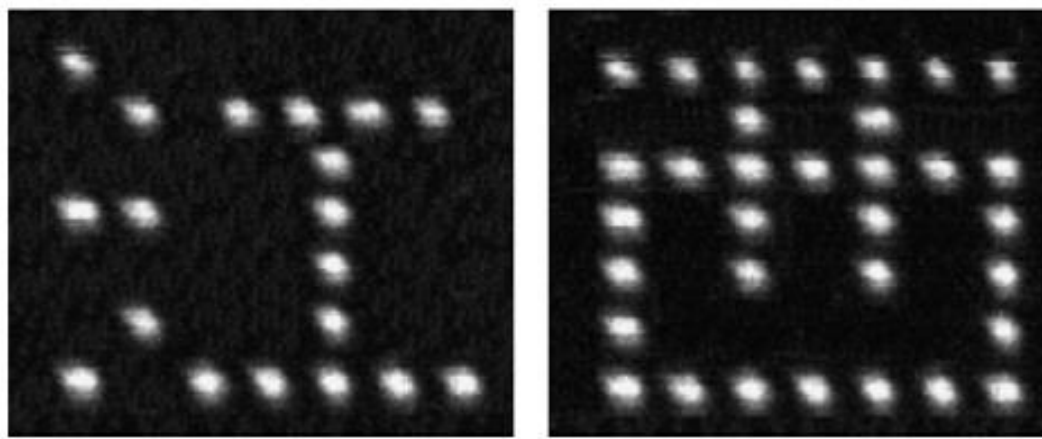
Shouzi Pu su kolegomis [6] atminčiai tokiu metodu įgyvendinti pasnaudojo pav. 6 pavaizduotą diaryleteną (1,2-bis(2-metil-5-metilen-*n*-butilamidotien-3-il)perfluorociklopeteną, BMMBTP). Junginio savybės buvo tiriamos chloroformo tirpale ir PMMA matricoje. Dešinėje pusėje esantis izomeras BMMBTP-C su uždaru žiedu pasižymi daug mažesne fluorescencija ties maždaug 645nm, kai yra sužadinas 532 nm bangos ilgio šviesa, nei junginys BMMBTP-O su atviru žiedu, esantis kairėje.



Pav. 6. 1,2-bis(2-metil-5-metilen-*n*-butilamidotien-3-il)perfluorociklopetenas - BMMBTP, ir jo izomerinis produktas [6]

Tokio tipo diariletено junginiai pasižymi dvejomis termiškai stabiliomis izomerinėmis būsenomis, greitu atsaku, dideliu atsparumu daugeliui veiklos ciklų, todėl yra gerai tinkantys optinių sistemų kūrimui [6].

Eksperimento metu Ti:safyro lazerio 800 nm bangos ilgio spinduliuote buvo dvifotoniškai įrašyti du bitų rinkiniai BMMBTP legiruotoje PMMA terpėje, kurios storis buvo maždaug 20 μm . Atstumas tarp taškų buvo po 4 μm , o atstumas tarp dviejų sluoksnių - apytiksliai 15 μm . Gauta įrašo nuotrauka yra pavaizduota pav. 7. Įrašyti duomenys buvo nuskaityti su atspindžio skenuojančiu konfokaliniu fluorescenciniu mikroskopu, sužaditimui naudojant 532 nm šviesą.



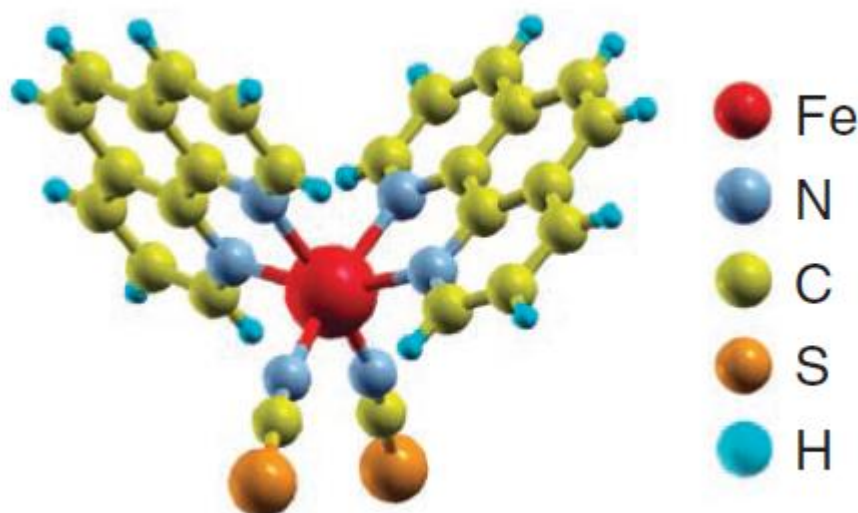
Pav. 7. PMMA legiruotoje BMMBTP įrašyti bitai [6]

Spintronika

Kiek kitoks fizikinis metodas, kuriuo remiantis yra bandoma sukurti naujoviškus elektrinius komponentus yra susijęs su elektroniniu sukiniu. Šiuo atveju informacijos bitą yra bandoma įrašyti panaudojant molekulės kvantinį sukinių skaičių. Tokiu tikslu atliekami tyrimai yra aprašomi [7,8] šaltiniuose. Dažnai tokia kryptimi atliekamų tyrimų objektas yra molekulės, kurios savo sudėtyje turi pereinamųjų grupių metalo atomą. Metalo atomą paveikus temperatūra, šviesa, magnetiniu ar elektriniu laukais, galima pakeisti jo sukinių [8].

[8] darbe yra aprašyta kaip galima pagal pareikalavimą keisti atskirų $\text{Fe}(1,10\text{-fenantrolin})_2(\text{NCS})_2$ (Fe-phen) molekulių, nusodintų ant vario substrato, sukines būsenas. Fe-phen junginys (pav. 8 [8]), atšaldytas iki 175 K temperatūros, pereina iš aukšto sukinių būsenos į žemo sukinių būseną. Tuo pačiu metu pasikeičia ir jungčių tarp geležies ir azoto atomų kampas [8]. Prie žemų temperatūrų nebegalioja Hundo taisyklės ir yra suformuojama molekulinė būseną, kurios $S=0$.

Norint atlikti tyrimus su šiomis molekulėmis reikia sugebėti manipuluoti pavienėmis molekulėmis, todėl šviesa, kaip eksperimentinis įrankis, netinka. Pasitelkiant skenuojančią tuneliavimo mikroskopiją (angl. k. – scanning tunneling microscopy), poveikis gali būti sukonzentruojamas į nanometrų eilės zoną, todėl galima dirbti su atskiromis molekulėmis. Tuo pačiu metu galima tirti ir būsenų kitimo procesų prigimtį.



Pav. 8. $\text{Fe}(1,10\text{-fenantrolin})_2(\text{NCS})_2$ junginys [8].

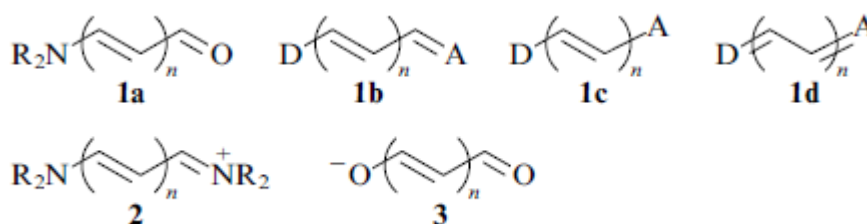
Junginyje esantys sieros atomai prijungia molekulę prie substrato taip, kad 1,10-fenantrolino grupės būtų viršuje. Kad būtų galima elektroniškai keisti molekulės sukinines būsenas tarp vario ir molekulės dar turi būti įterpiamas CuN sluoksnis. Nuo to, kokioje sukininėje būsenoje yra molekulė, priklauso molekulių plėvelės laidumas. Prie molekulinės plėvelės prijungus tam tikro dydžio įtampą molekulės pereina iš vienos sukininės būsenos į kitą. Ant CuN sluoksnio nusodintos molekulės iš vienos sukininės būsenos į kitą pereina ties 1,2 ir -0,8V. Voltamperinė kreivė dėl skirtingo laidumo dviejose būsenose sudaro histerezės kilpą. Buvo parodyta, kad galima patikimai pagal pareikalavimą keisti atskirų molekulių sukinines būsenas ir taip reguliuoti jungties su substratu laidumą. Natūralias $\text{Fe}(1,10\text{-fenantrolin})_2(\text{NCS})_2$ junginio savybes galima pasitelkti memristinių elementų sukūrimui.

Merocianininiai dažai

Merocianininiai dažai sudaro atskirą polimetininių dažų klasę. Pirmausia tokie dažai buvo pritaikyti sensibilizuoti foto-jautrioms sidabro druskų emulsijoms. Atsiradus lazerinei technologijai, tokių dažų, kartu su visu polimetininių darinių pogrupiu, pritaikymo sričių skaičius smarkiai padidėjo. Tokių dažų technologinį pritaikymą lemia ne tik jų spalva, bet ir daugybė kitų naudingų savybių.

Merocianininiai dažai, kaip ir visi cianininiai dažai yra sudaryti iš polimetininės grandinės ir dviejų heteroatomų, esančių grandinės galuose. Kaip ir joniniai cianininiai dažai, merocianinai turi dvi skirtingas funkcines grupes grandinės galuose ir gali būti laikomi dviejų simetriškas molekules ir tokio pat ilgio polimetinines grandines turinčių dažų hibridu [1]. Merocianinų, skirtingai nei joninių cianinų, molekulės yra neutralaus krūvio. Svarbu pasakyti, kad chromoforinė molekulių dalis yra sudaryta iš nelyginio anglies atomų skaičiaus ir tai nulemia dalį fizikinių ir cheminių merocianininių dažų savybių.

Pav. 9 yra pavaizduotos merocianininių (1a, 1b, 1c ir 1d) bei joninių cianinų (2 ir 3) struktūros [1]. Streptocianinų, kurie priklauso merocianininių dažų grupei, struktūrinė formulė yra pavaizduota 1a. Šiuo atveju azoto atomas ir karbonilo grupė gali priklausyti didesniems heteroatomams, kurie veikia kaip donoras ir akceptorius. Merocianinams pavaizduoti dažniausiai yra naudojamos 1c ir 1d struktūrinės formulės. Tokiu būdu vaizduoti tiriamas dažų molekules yra patogu todėl, kad kraštinius grandinės anglies atomus galima priskirti donoro ir akceptorius junginiams, o pati grandinė tokiu atveju visada būna sudaryta iš lyginio anglies atomų skaičiaus.



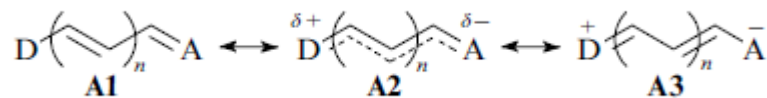
Pav. 9. merocianininių (1a, 1b, 1c ir 1d) bei joninių cianinų (2 ir 3) struktūros [1].

Varijuojant polimetininės grandinės ilgį ir jos galuose esančias funkcines grupes galima nesunkiai keisti naudojamų dažų savybes. Tokiu būdu galima manipuliuoti įvairiomis fotofizikinėmis, fotocheminėmis ir elektrocheminėmis molekulių savybėmis [1]. Tokios naudojamų dažų savybių keitimo galimybės atvėrė kelią juos pritaikyti kuriant naujo tipo optoelektroninius, netiesinės optikos elementus. Merocianinai taip pat buvo pritaikyti kaip

biožymekliai ir zondai. Merocianininiai dažai taip pat yra puikus eksperimentų objektas, vystant supratimą apie konjuguotų jungčių sistemas ir bandant padėti pagrindus kvantinės chemijos skaičiavimo metodams [1].

Elektroninė merocianininių dažų struktūra

Elektroninė merocianininių dažų struktūra labai priklauso ir nuo molekulos sudėties, ir nuo tirpiklio sukuriamos aplinkos. Merocianinai pasižymi savybe konjuguota grandine perkelti krūvį iš vienos molekulos heterogrupės į kitą, pasikeitus aplinkos sąlygoms arba molekulei patekus į sužadintą būseną. G. Bach ir S. Daehne [9] pateikė tokią sistemą apibūdinti merocianinų elektroninei struktūrai. Buvo pasiūlytos trys bazinės merocianinų gyvavimo būsenos: A1, A2 ir A3, pavaizduotos pav. 10 [1]. A1 yra neutralaus polieno būseną, A2 – polimetino, A3 – bipolinio polieno. Molekulė, priklausomai nuo tirpiklio poliškumo ir savo pačios struktūros gali priklausyti kuriai nors vienai pavaizduotai arba tarpinei būsenoms.



Pav. 10. Bazinės merocianininių dažų elektroninės konfigūracijos: A1 – neutralaus polieno, A2 – polimetino, A3 – bipolinio polieno [1].

Kai donoro ir akceptoriaus polinkis atiduoti ir priimti krūvį yra nestiprus, pagrindinėje būsenoje esanti molekulė artėja prie A1 būsenos. Tokia molekulė neturi π -krūvininkų ties chromoforo atomais ir jos dvigubų ir viengubų jungčių pasikartojimo eilė yra maksimali. Stiprėjant donoro savybei atiduoti krūvį arba akceptoriaus savybei priimti jį (arba abiejoms šioms savybėms kartu), molekulėje didėja krūvio atskyrimas ir konjuguotos grandinės dvigubų ir viengubų jungčių pasikartojimo eilė mažėja – viengubų jungčių eilė didėja, o dvigubų mažėja. Tam tikru metu viengubų ir dvigubų jungčių eilės susilygina ir yra pasiekama cianininė būseną. Taip pat molekulėje yra pasiekiami didžiausi daliniai krūviai ant chromoforo atomų. Molekulė tokiu atveju priklauso A2 būsenai. Toliau didėjant donoro ir akceptoriaus savybėms atiduoti ir priimti krūvius, jie molekulėje yra atskiriami ir konjuguotų grandžių grandinės jungtys pasiekia priešingas eiles, lyginant su A1 būsenos neutraliu polienu. Molekulė yra apibūdinama A3 struktūra - π - krūvininkai tampa maksimaliai atskirti ant grandinės galuose esančių heteroatomų. Donoro ir akceptoriaus savybių priskyrimas konkretiems polimetininės grandinės

galuose esantiems junginiams yra santykinis, kadangi molekulei artėjant iš kraštinės būsenos prie A2, galinių grupių savybė apsikeisti krūvininku mažėja. Pasiekus priešingą kraštinę būseną donoras įgyja akceptorius savybę priimti elektroną, o akceptorius – donoro atiduoti krūvininką.

Merocianininių dažų molekulę sužadinus, jos dipolinis momentas smarkiai padidėja, jei pagrindinėje būsenoje jos struktūra buvo tarp A1 ir A2, ir sumažėja jei ji buvo tarp A2 ir A3 [1]. Taigi, sužadavimo metu molekulėje pasireiškia krūvio pernešimas. Molekulei esant A2 būsenoje, dipolinis momentas nepasikeičia, tačiau π -krūvių pasiskirstymas ant chromoforinių atomų pakeičia ženklą.

Merocianininių dažų sugerties ir fluorescencijos spektrai

Norint efektyviai ieškoti naujų dažų, tinkamų konkreitiems pritaikymams, reikia gerai suprasti kaip molekulės sudėtis yra susijusi su jos fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis. Molekulei sužadinti ir jai priartėti prie A2 elektroninės struktūros reikia mažiausios energijos fotono. Taip yra todėl, kad tokiu atveju grandinės jungčių eilė pasikeičia mažiausiai [1]. Dėl to, kad jungčių eilės yra lygios, vibracinė sąveika polimetininės struktūros molekulėms yra mažiausia. Dėl šios priežasties pasikeičia sugerties bei fluorescencijos juostų forma bei intensyvumas. Taip pat padidėja dažų kvantinis našumas. Išsilyginusios jungčių eilės grandinėje apsunkina ir molekulių fotoizomerizaciją.

Siekiant iširti, kaip nuo molekulių sudėties ir nuo tirpiklio sukuriama aplinkos priklauso merocianininių dažų sugerties spektrai, buvo susintetintas merocianininių junginių rinkinys, kurių elektroninis simetriškumas kito tolygiai. Šio tyrimo rezultatai yra apžvelgti [1] šaltinyje. Buvo gauta, kad nepoliniuose ir silpnai poliniuose tirpikliuose ištirpinti dažai priklausė A1-A2 grupėms. Dauguma dažų, kurių heteroatomų donorinės ir akceptorinės savybės buvo silpnai išreikštos, buvo artimi A1 grupei – nepoliniam polienams. Tokio tipo savybės sugerties spektruose darėsi vis labiau išreikštos didinant anglies atomų skaičių molekulių grandinėje ir buvo ganėtinai panašios į tipinių polienu – karotinoidų – sugerties spektrus. Tik dažų, kurių funkcinės grupės pasižymėjo stipriomis donorinėmis ir akceptorinėmis savybėmis (benzimidazolo (donoras) ir barbitūrinės rūgšties arba jos darinio (akceptorius) radikalai), priartėjo prie A2 konfigūracijos.

Stebint merocianininių dažų spektrus neįprasta yra tai, kad įprastas fluorescencijos veidrodinio atspindžio sugerties spektrui dėsnis, negalioja. Tokių dažų fluorescencijos spektrai skiriasi nuo sugerties juostų savo forma ir labiau primena dažų, kurie turi simetriškas molekules fluorescencijos spektrus. Tokios spektrų savybės buvo stebimos beveik visiems tirtiems dažams.

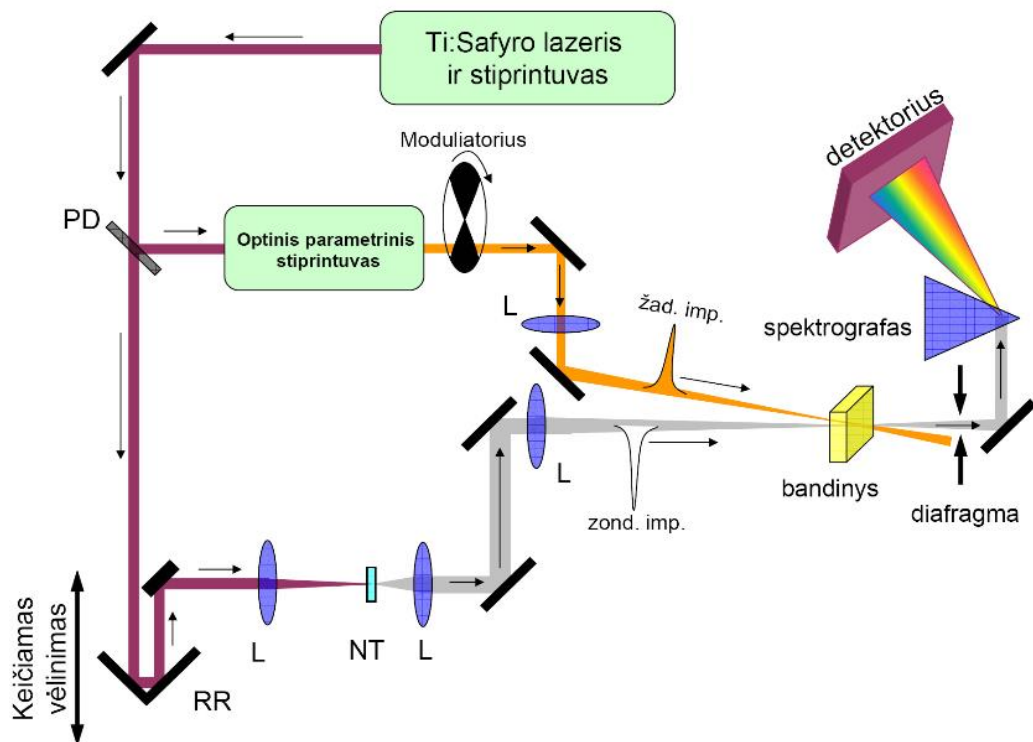
Taip pat buvo stebimas įprastas linijų poslinkis po maždaug 100 nm, konjuguotų grandžių grandinę pailginus viena etileno grupe, juostų siaurėjimas ir tai, kad spektrai įgaudavo charakteringą cianininių dažų spektrinę formą. Fluorescencijos spektras tuo tarpu beveik nepriklausė nuo tirpiklio poliškumo. Veidrodinė simetrija buvo išlaikyta tik kai pagrindinės būsenos elektroninė molekulės struktūra buvo artima A₂ būsenai arba kai dažai buvo ištirpinti silpnai poliniame n-heksane, kuriame tirpiklio apvalkalo persitvarkymas prie sužadintos būsenos turėdavo nedaug įtakos bendrai molekulės elektroninei konfigūracijai [1].

Eksperimentiniai metodai

Eksperimentų techninė realizacija

Žadinimo-zondavimo eksperimentais registruojamas bandinio sugerties pokytis, atsiradęs dėl bandinio sužadavimo šviesos impulsu. Galima realizuoti ne vieną skirtingą eksperimentinę schemą, atsižvelgiant į poreikius eksperimentui. Visgi, pagrindinės tokių eksperimentų schemas dalys visais atvejais išlieka panašios.

Žadinimo-zondavimo eksperimentai yra naudojami tirti ypač spartiems vyksmams, vykstantiems sužadinus bandinį šviesa. Norint stebėti proceso, kuris vyksta labai sparčiai (ns, ps ar fs laiko skalėje), dinamiką, eksperimentas turi pasižymėti didesne laikine skyra nei pati proceso trukmė, todėl kaip šviesos šaltinis tokiuose eksperimentuose yra naudojamas ultratrumpųjų impulsų lazeris. Žadinimo-zondavimo eksperimentams naudojamos lazerinės sistemos pavyzdys yra pateikiamas pav. 11 [2].



Pav. 11. Žadinimo-zondavimo eksperimentų lazerinės sistemos schema [2].

Dalis iš lazerio išėjusios spinduliuotės pluošto dalikliu (PD) yra nukreipiama į optinį parametrinį stiprintuvą arba optinį parametrinį generatorių. Ši lazerio spinduliuotės dalis yra

naudojama sužadinti bandiniui. Optiniame parametriniame stiprintuve pradinis lazerio spinduliuotės bangos ilgis yra pakeičiamas į tokį, kurio dažnis pakliūva į tiriamo bandinio sugerties sritį. Parametriniai stiprintuvai leidžia keisti lazerio bangos ilgį nuo infraraudonosios srities iki ultravioletinės elektromagnetinių bangų spektro srities. Už optinio parametrinio stiprintuvo yra statomas modulatorius, kuris periodiškai uždengia žadinantį impulsą. Modulatorius yra reikalingas norint išmatuoti bandinio pralaidumą, kai jis yra sužadintas ir nesužadintas. Iš šių dviejų signalų vėliau yra randamos skirtuminės sugerties vertės. Toliau impulsas yra sufokusuojamas į bandinį ir už bandinio diafragma pašalinamas iš optinės sistemos.

Pro pluošto daliklį praėjusi spinduliuotės dalis yra nukreipiama į optinę vėlinimo liniją. Tai yra zonduojantis impulsas. Vėlinimo liniją sudaro motorizuotas poslinkio staliukas, kuris gali judėti mikrometrų eilės žingsniais, ir ant jo pritvirtintas retroreflektorius (RR), kuriame į jį kritęs spindulys atsispindi lygiagrečiai jo kritimo kryptčiai. Vėlinimo linija yra keičiamas laiko tarpas tarp momentų, kuriais žadinantysis ir zonduojantis impulsai pasiekia bandinį. Nuo jos žingsnio priklauso koku mažiausiu laiko tarpu galima stebėti bandinio būsenas po sužadavimo. Retroreflektoriaus atgal atspindėta spinduliuotė yra nukreipiama į lęšį, kuriuo yra sufokusuojama į netiesinę terpę. Čia yra generuojamas baltos šviesos kontinuumas - pradinio impulso siauro spektro spinduliuotė yra pakeičiama plataus ir tolygaus spektro spinduliuote. Kontinuumą, kaip zonduojantį impulsą yra patogu naudoti tuo atveju, kai norima tirti sužadinto bandinio sugertį plačiame spektriniame intervale. Baltos šviesos generacijos metu yra išlaikomas didelis spinduliuotės erdvinis ir laikinis koherentiškumas, todėl tokiu būdu yra išlaikoma aukšta spinduliuotės kokybė.

Už netiesinio kristalo stovintis lęšis kolimuoja į jį krentančią baltą šviesą. Toliau ji yra nukreipiama į dar vieną lęšį, kuris sufokusuoja ją į bandinį. Praėjusi pro bandinį spinduliuotė patenka į šviesos detektorius, kuriame yra registruojamas šviesos intensyvumas. Skirtuminės sugerties signalui gauti užtenka išmatuoti pro bandinį praėjusios šviesos intensyvumą, kai bandinys yra sužadintas ir nesužadintas:

$$\Delta OD = \lg \left(\frac{I_{su\dot{z}}}{I_{ne\ su\dot{z}}} \right) \quad (1),$$

čia ΔOD – skirtuminės sugerties signalas, $I_{su\dot{z}}$ – pro bandinį praėjusio zonduojančio impulso intensyvumas, kai bandinys yra sužadintas, $I_{ne\ su\dot{z}}$ – zonduojančio impulso intensyvumas, kai bandinys yra nesužadintas.

Papildomai, atliekant žadinimo-zondavimo eksperimentus, gali būti išmatuojamas atraminis zonduojantis impulsas. Atraminis zonduojantis impulsas yra gaunamas padalinus pradinį

zonduojantį impulsą, prieš šiam praeinant pro bandinį. Atraminis impulsas nėra praleidžiamas pro tiriamą bandinį ir jo intensyvumas yra išmatuojamas atskiru detektoriumi. Padalinus išmatuotus zonduojančio impulso intensyvumus (prie sužadinto ir nesužadinto bandinio) iš atitinkamų, atraminių intensyvumų (2 formulė), gali būti pašalinamas matavimų duomenyse atsirandantis triukšmas dėl lazerio spinduliuotės intensyvumo fliuktuacijų.

$$\Delta OD = \lg \left(\frac{\frac{I_{su\dot{z}}}{I_{su\dot{z}atr}}}{\frac{I_{ne\ su\dot{z}}}{I_{ne\ su\dot{z}atr}}} \right) \quad (2),$$

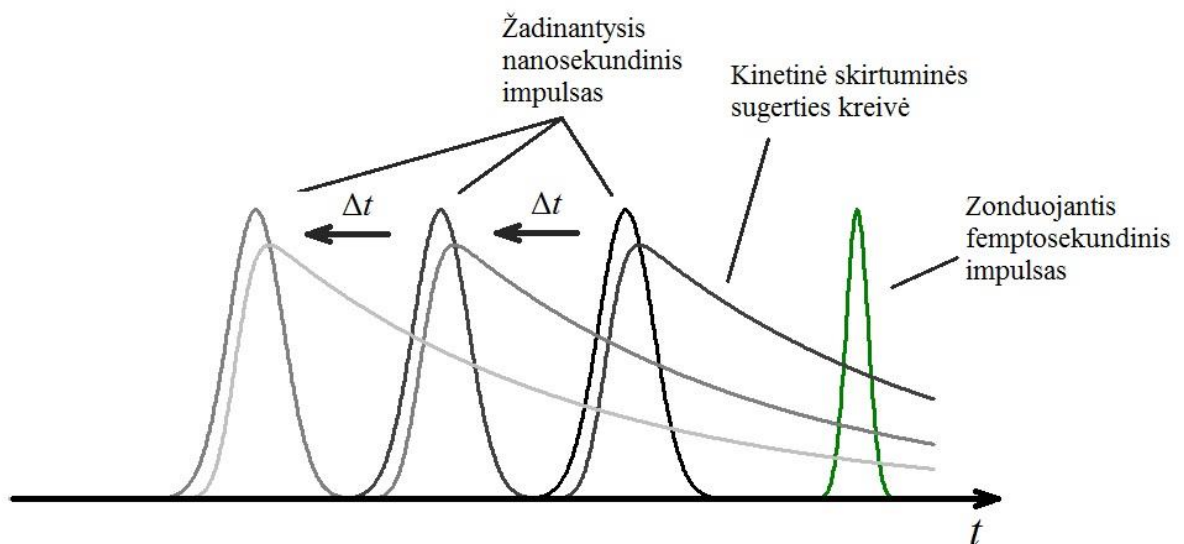
čia $I_{su\dot{z}atr}$ ir $I_{ne\ su\dot{z}atr}$ – atitinkami atraminiai impulsai zonduojančiajam, kai bandinys yra sužadintas ir nesužadintas.

Nano-mikro-milisekundinės skirtuminės sugerties matavimų sistema

Aukščiau aprašyta žadinimo - zondavimo eksperimentinės schemos mechanine vėlinimo linija didžiausios pasiekiamos zondojuančio impulso vėlinimo trukmės neviršija 8 ns. Siekiant iširti tiriamų bandinių skirtuminės sugerties komponentų, kurios gyvuoja ilgiau nei tiek, buvo pasitelkta papildomai surinkta žadinimo zondavimo sistema, skirta matuoti bandiniams su zondojuančio impulso vėlinimu beveik iki 1 ms.

Tokioms trukmėms pasiekti mechaninės vėlinimo linijos galimybių nebeužtenka. Norint pasiekti 0,5 ms vėlinimo trukmę tektų turėti bent 75 km vėlinimo liniją su retroreflektoriumi. Didelės vėlinimo trukmės gali būti pasiekiamos elektronikos pagalba valdant du impulsinės veikos lazerius, kurių vienas yra naudojamas generuoti žadinantiesiems, kitais – zondojuantiems impulsams.

Šiame darbe atlikti ilgalaikiams matavimams buvo naudojami femtosekundinis ir nanosekundinis lazeriai. Femtosekundinis buvo naudojamas zondojuoti bandiniui, nanosekundinis – žadinti. Šių matavimų metu, skirtingai nei aukščiau aprašyta įprasta sistema, laike buvo keičiama ne zondojuančio impulso padėtis, bet žadinančiojo. Tokia sistema atliekamų žadinimo – zondavimo eksperimentų schema yra pavaizduota pav. 12.



Pav. 12. Ilgalaikių matavimų žadinimo-zondavimo eksperimentų schema.

Žadinantysis impulsas laike yra stumiamas priešinga kryptimi, nei zondojuantis įprastų matavimų metu, todėl gaunamos kreivės yra invertuotos laikinėje skalėje. Į tai reikia atsižvelgti apdorojant duomenis.

Žadinantysis ir zonduojantis lazeriai laike yra suderinami skaitmeninių impulsų pagalba. Impulsai yra gaunami iš valdymo bloko skirto femtosekundinio lazerio regeneratyvinio stiprintuvo Pokelso elementams (Synchronous and Delay Generator, SDG). Šis valdymo blokas turi kelis laisvai programuojamus išėjimus skaitmeniniams signalams, kuriuos galima pasitelkti eksperimentinėms reikmėms. Vienas iš jų buvo pasitelktas valdyti žadinačiąjį lazeriui.

Matavimuose naudotas femtosekundinis lazeris veikia 1 kHz dažniu. SDG yra generuojami 1,6 μ s impulsai, kurių padėtį galima stumdyti 1 ms eilės intervale su 250 ps skyra. Laikinė eksperimento skyra yra ribojama naudoto nanosekundinio lazerio impulso ilgio, kuris buvo kelių nanosekundžių eilės. Šie impulsai yra pasitelkiami startuoti nanosekundiniam lazeriui bei įjungti jo kokybės moduliatoriui. SDG sugeneruotą elektroninį signalą atitinkamai patraukus atgal laike per norimą trukmę galima pasiekti atitinkamą vėlinimą tarp žadinančio ir zonduojančio impulso. Norint tinkamai suderinti šią dviejų lazerių sistemą naudojantis SDG reikia tiksliai įvertinti įvairių sistemoje vykstančių procesų trukmes – kiek laiko užtrunka femtosekundinio impulso stiprinimas regeneratyviniame stiprintuve ir kitas.

Vienas naudotos sistemos trūkumas yra tai, kad palyginti mažos energijos (keli ar kelios dešimtys μ J) nanosekundinių impulsų negalima panaudoti optinių parametrinių stiprintuvų kaupimui. Todėl negalima pagal pasirinkimą keisti žadinančio impulso bangos ilgio. Naudotas nanosekundinis lazeris gali spinduliuoti tik 1064 arba 532 nm bangos ilgio spinduliuotę, todėl bandinių, kuriuos galima tirti tokia sistema, pasirinkimas yra apribotas tik tais, kurie sugeria tokioje srityje.

Globalinė analizė

Naudojant žadinimo-zondavimo eksperimentines metodikas gali būti gaunamas labai didelis duomenų kiekis. Šio darbo skirtingų matavimų metu buvo matuojami iki 512 spektrinių taškų ties apytiksliai 140 arba 227 skirtingų (140 vėlinimo trukmių buvo femtosekundiniuose matavimuose, 227 – ilgalaikiuose) zonduojančio impulso vėlinimo trukmių. Taigi, vienam bandiniui yra gaunama apie 36 000 duomenų taškų, priklausančių nuo dviejų kintamųjų. Taip pat, kadangi turime du nepriklausomus kintamuosius – bangos ilgį ir vėlinimo trukmę, ir vieną priklausomą – optinio tankio pokytį, vieno matavimo duomenims reikia atvaizduoti trimačio grafiko. Sunkumai, su kuriais yra susiduriama apipavidalinant duomenis grafiškai, stipriai atsiliepa jų interpretacijai. Globalinė analizė yra įrankis, kurio pagalba galima, bent iš dalies, išvengti šio sunkumo.

Globalinės analizės metodu duomenys iš trimačio paviršiaus yra paverčiami į charakteringų spektrų rinkinį su tam tikromis gyvavimo trukmėmis. Tokios analizės metodas yra detaliam aprašytas [4] šaltinyje. Pagal globalinės analizės principą bandinio sužadavimo laikinę evoliuciją galima apibūdinti baigtiniu būsenų skaičiumi. Bandinys iš pagrindinės būsenos pereina į sužadintą būseną ir iš jos pereina į žemesnės energijos būsenas, kol vėl grįžta į pradinę. Tiriamo bandinio dalelės bet kuriuo laiko momentu priklauso vienai kuriai nors sekcijai, kuri pasižymi charakteringu spektru. Visų komponentų spektrų suma apibūdina matavimų metu gautą spektrą. Taip pat, taikant tokį analizės metodą yra daroma prielaida, kad vienoje sekcijoje esanti populiacija į kitą sekciją pereina pagal dėsnį, aprašomą tiesine diferencialine lygtimi. Įvairių medžiagų skirtuminės sugerties spektrams galima sukurti daug skirtingų schemų, pagal kurias vystosi bandinio sužadimas, tačiau paprasčiausias yra evoliucinis modelis. Pagal tokį modelį visa bandinio populiacija iš aukščiausios sužadintos būsenos paeiliui pereina per pasirinktą skaičių žemesnių sekcijų, kol vėl pasiekia nesužadintą būseną. Populiacijų, esančių skirtingose būsenose, kitimas yra apibūdinamas tokiomis formulėmis [3]:

$$\frac{dc_1}{dt} = I(t) - \frac{1}{\tau_1} c_1(t) \quad (3),$$

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{\tau_{i-1}} c_{i-1}(t) - \frac{1}{\tau_i} c_i(t)$$

čia c_1 – apibūdina dalelių koncentraciją aukščiausioje būsenoje, c_i – bet kurioje žemesnėje. τ – apibūdina charakteringą būsenos gyvavimo trukmę. $I(t)$ apibūdina spartą, kuria bandinys yra

sužadinas žadinančiojo impulso. Taikant globalinės analizės metodą kiekvienai populiacijai c_i yra priskiriamas ir tam tikras spektras $\sigma_i(\lambda)$. Galutinė funkcija, pritaikoma gautiems duomenims:

$$F(t, \lambda) = \sum_i c_i(t) \sigma_i(\lambda) \quad (4).$$

Toks duomenų aprašymas nebūtinai turi atspindėti realius fizikinius procesus, vykstančius sužadintame bandinyje. Evoliucinis modelis tik padeda surasti parametrus, kuriais būtų galima apibūdinti skirtuminės sugerties spektro kitimą laike. Turint aukštesnį supratimą apie bandinyje vykstančius fotoprocesus, vietoje evoliucinio galima taikyti sudėtingesnį modelį, kuris atspindėtų tikras fotochemines tiriamo objekto būsenas. Tokiu atveju, duomenų parametrizavimas yra vadinamas nebe globaline, o tiksline analize (target analysis). Gauti spektrai $\sigma_i(\lambda)$ tokiu atveju atspindėtų tų būsenų spektrus.

Reikia paminėti, kad šiuose metoduose daroma prielaida, kad populiacijų kitimo tvarka yra tiesinė, nėra visiškai teisinga. Realiuose bandiniuose dažnai būsenos iš vienos į kitą keičiasi sudėtingesne seka nei paeiliui. Laikinės populiacijų gyvavimo konstantos ir pačias populiacijas aprašančios funkcijos gali smarkiai neatitikti realybės. Visgi, pritaikyti parametrai gali būti naudojami kaip įrankis siekiant vaizdžiau atvaizduoti gautą labai didelį kiekį išmatuotų taškų.

Globalinės ir tikslinės analizės metodais bandant gauti eksperimento duomenis aprašančius parametrus, ne visais atvejais yra pasiekiamas tinkamas rezultatas. Gali egzistuoti daug parametrų rinkinių, kuriais matavimų rezultatai yra aprašomi pakankamai gerai. Tokiu atveju gautas charakteringų populiacijų spektrų kreives reikėtų palyginti su išmatuotais duomenimis ir įvertinti ar sumodeliuoti spektrai bent iš dalies atitinka duomenis.

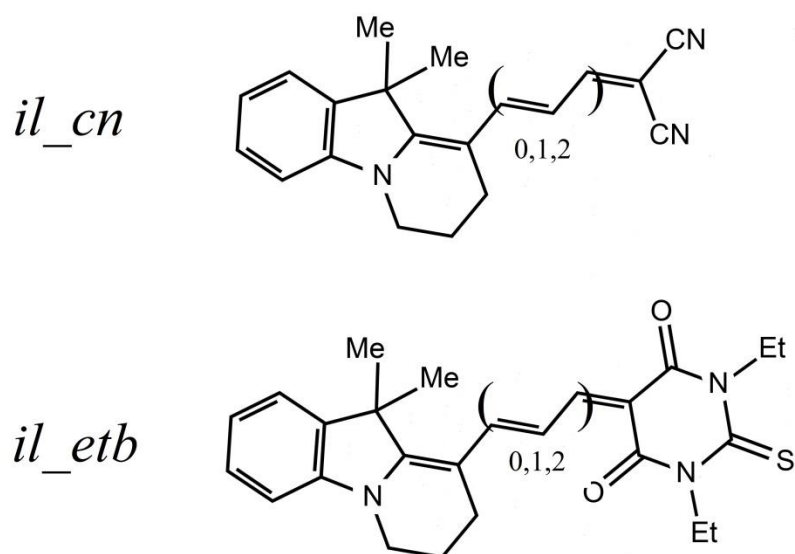
Apibendrinant reiktų pasakyti, kad globalinės analizės metodas yra naudingas įrankis interpretuojant matavimus, glaustai aprašant didelį duomenų kiekį ir pateikiant juos grafiškai. Iš kitos pusės, gauta gera duomenų aproksimacija nereiškia, kad pasirinktas modelis yra teisingas – gautų spektrų interpretavimas ir aiškinimas lieka eksperimentatoriaus užduotis, kurią spręsti būtina pasitelkiant fizikinę logiką.

Medžiagos ir bandinių paruošimas

Šiame darbe buvo atliekamas merocianininių dažų rinkinio tyrimas. Dažai buvo susintetinti prof. A.Iščenkos laboratorijoje Organinės Chemijos Institute, Kijeve (Ukraina). Jų savybės yra apžvelgtos [10-13] šaltiniuose. Merocianininiai dažai skyrėsi funkcinėmis grupėmis, esančiomis molekulių galuose ir konjuguotų grandinių ilgiais.

Tirtus dažus galima sugrupuoti keliais būdais. Kaip elektronus priimančios grupės, visuose merocianinų dažuose buvo malononitrilo (toliau – *cn*) arba tiobarbituratinės rūgšties dariniai. 1,3-dietil-tiobarbituratinė rūgšties (toliau – *etb*). *etb* funkcinė grupė pasižymi daug stipresnėmis akceptorinėmis savybėmis, nei malononitrilo grupė.

Kaip donorinės grupės tirtuose dažuose buvo 10,10-dimetil-7,8,9,10-tetrahidro-6H[1,2-a]indolio (toliau – *il*) grupės. Molekulėse taip pat buvo varijuojama konjuguotų grandinių ilgiais, pridėdant po vieną metileno grupę. Pav.13 yra pavaizduotos tirtų junginių molekulės.



Pav. 13. Tirtų merocianininių dažų molekulės.

Kiekvienai donorinės ir akceptorinės grupių porai priklausė po tris skirtingus junginius su skirtingų ilgių grandinėmis, išskyrus *bcd_cn* junginius, kurių tipui priklausė tik 2 skirtingų ilgių junginiai.

Visi tirti junginiai buvo ištirpinti acetone, kuris yra polinis tirpiklis (dipolinis momentas – 2,91 D). Su *il_cn* junginiais buvo atlikti papildomi tyrimai ištirpinus juos metanolyje (dipolinis momentas - 1,61 D). Keliuose mililitruose tirpiklio buvo ištirpinama apie pora šimtų

mikrogramų junginio. Tikslios junginio koncentracijos tripiklyje nebuvo parenkamos. Tirpalai vėliau buvo skiedžiami siekiant pakankamai mažo optinio tankio, tinkamo eksperimentams.

Buvo išmatuoti bandinių sugerties ir fluorescencijos spektrai, kurie vėliau buvo naudojami nustatyti bandinio sužadavimo impulso bangos ilgiui žadinimo-zondavimo eksperimentuose ir atlikti gautų duomenų analizei. Matuojant stacionarų sugerties spektrą, bandiniai buvo skiedžiami tiek, kad jų optinis tankis neviršytų 5 OD. Bangos ilgių sritis, kurioje buvo matuojami sugerties spektrai buvo nuo 350 iki 900 nm.

Matuojant fluorescencijos spektrus tirpalai buvo dar labiau atskiedžiami ir supilami į 1 cm pločio ir 4 mm storio kiuvetę. 1 cm pločio paviršius buvo priešpastatomas žadinančiai spinduliuotei, o fluorescencija buvo surenkama iš 4 mm pločio paviršiaus. Spektrinė sritis, kurioje buvo matuojama fluorescencija, buvo parenkama atsižvelgiant į bandinių sugerties spektrus. Mėlynasis srities kraštas buvo parenkamas per 15 nm į raudonąją pusę nuo tirpalo sugerties maksimumo, o raudonasis kraštas siekė 900 nm.

Žadinimo-zondavimo eksperimentai buvo atliekami naudojant VU LTC laboratorijoje surinktą eksperimentinę žadinimo – zondavimo sistemą. Bandiniai buvo žadinami šviesa, generuojama „TOPAS“ parametriniuose generatoriuose („Šviesos konversija“, Lietuva). Parametriniai generatoriai buvo kaupinami ~50 fs, 1 kHz, 3,5 W, 800 nm bangos ilgio Ti:Safyro lazerine sistema „Libra-USP-HE“ („Coherent“ JAV) lazeriu. Zondavimui buvo naudojamas safyro ar kalcio fluorida kristale sugeneruotas baltos šviesos kontinuumas. Šios sistemos instrumentinė atsako funkcija (instrument response function – IRF) buvo lygi maždaug 150 fs.

Ilgalaikiai matavimai buvo sudaryti iš dviejų dalių. Pirmoji, kurioje vėlinimo trukmės buvo iki 7,7 ns žadinimui ir zondavimui buvo naudojami impulsai iš to paties lazerio – „Libra-USP-HE“. Antrojoje dalyje bandinio žadinimui buvo naudojamas nanosekundinis Nd:YAG „NL 640“ lazeris. Šio lazerio spinduliuotės bangos ilgis – 1064 arba 532 nm. Tirtų bandinių sužadimui buvo naudota antroji harmonika. Lazerio dažnis gali būti keičiamas nuo 0 iki 40 kHz, impulso trukmė – 6 – 14 ns.

Norint sujungti abiejų dalių metu gautus duomenis į vieną rinkinį, kuriame vėlinimo trukmės kinta nuo femtosekundžių iki mikrosekundžių, gautus duomenis reikia sujungti ir sunormuoti. Šio darbo metu vieta, kur duomenys buvo jungiami, buvo ties 8 ns – iš karto po paskutinės galimos femtosekundinių matavimų vėlinimo trukmės.

Žadinimo-zondavimo eksperimentams tirpalai su dažais buvo atskiedžiami tiek, kad jų optinis tankis 10 mm pločio ir 1 mm optinio kelio kvarcinėje kiuvetėje būtų apie 0,4 – 0,7 OD. Kiuvetė su dažų tirpalu buvo įstatoma į slankiojantį staliuką, kurio pagalba bandinys buvo judinamas „lisažu“ formos trajektorija plokštumoje, statmenoje į kiuvetę krintančiai

spinduliuotei. Bandinys buvo judinamas norint išvengti tiramo junginio molekulių degradacijos dėl pakartotinio sužadavimo toje pačioje kiuvetės vietoje.

Atliekant duomenų analizę globalinės analizės metodu visais atvejais buvo taikomas evoliucinis modelis, kuriame populiacijų dinamika aprašoma (3) ir (4) funkcijomis. Duomenų modeliavimui naudojamų sekcijų kiekis buvo pasirenkamas atsižvelgiant į tai, kaip gerai buvo sumodeliuojami duomenys. Daugumai junginių duomenims sumodeliuoti prirėkdavo 4-5 sekcijų.

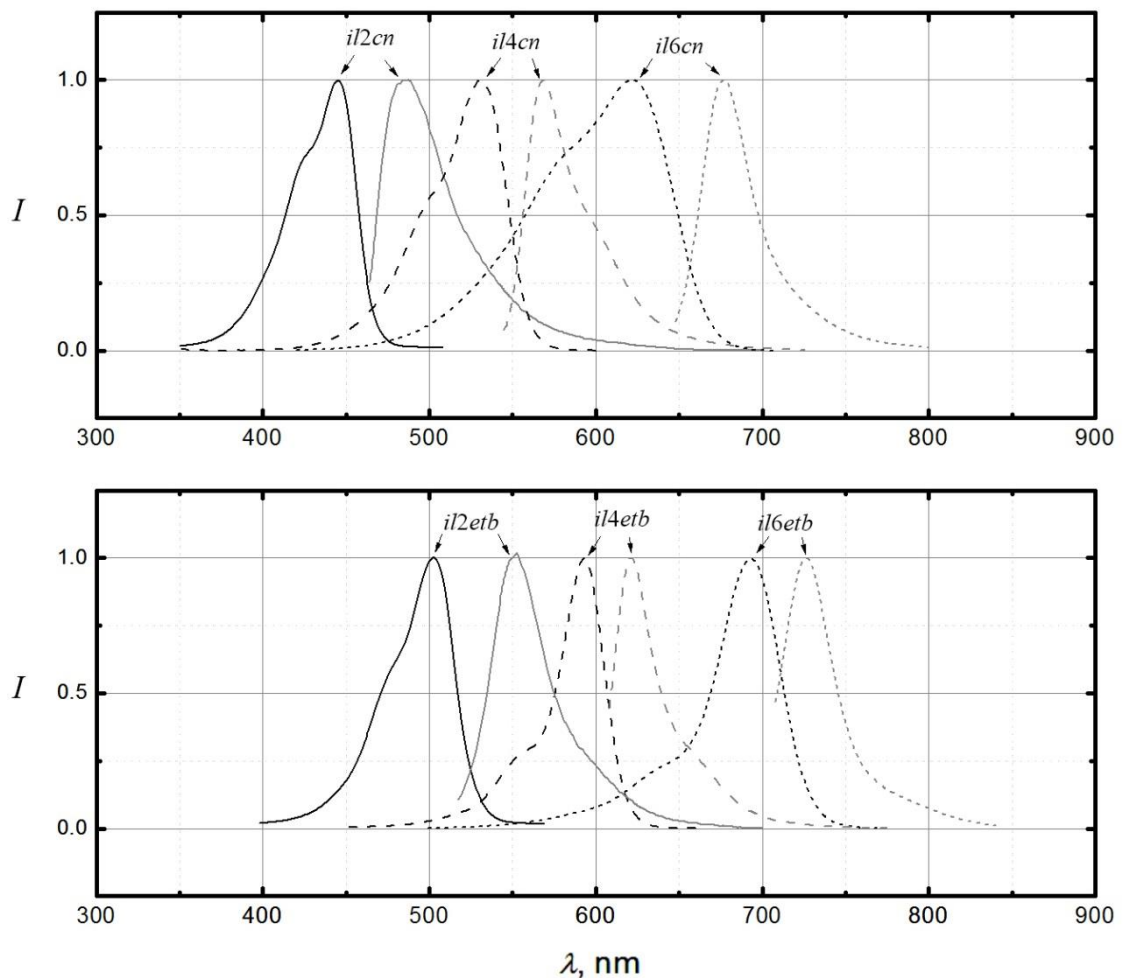
Vienas labiausiai dominančių procesų, vykstančių tokio tipo junginiuose, yra izomerizacija po sužadavimo.

Šiame darbe bus pabandyta apžvelgti ir pakomentuoti tirtų dažų matavimų metu gautus duomenis.

Tyrimas

Nuostovieji *il_cn* ir *il_etb* junginių grupių sugerties ir fluorescencijos spektrai

Pav. 14 yra pateikti stacionarūs *il_cn* ir *il_etb* junginių grupių normuoti sugerties ir fluorescencijos spektrai. Viršutiniame grafike yra pavaizduoti *il_cn*, o apatiniame - *il_etb* sugerties spektrai. Sugerties kreivės pažymėtos juoda spalva, fluorescencijos – pilka.



Pav. 14. Stacionarūs ir normuoti *il_cn* ir *il_etb* junginių grupių sugerties ir fluorescencijos spektrai. Juodomis kreivėmis yra pažymėti sugerties spektrai, pilkomis - fluorescencijos.

1 lentelėje yra surašyti bangos ilgiai, ties kuriais yra dažų sugerties ir fluorescencijos spektrų maksimumai, taip pat fluorescencijos Stokso poslinkių vertės. Iš spektrų galima matyti, kad *etb* grupės turinčių junginių spektrai yra pasislinkę į didesnių bangos ilgių pusę *cn* junginių su tokio pat ilgio polimetininėmis grandinėmis atžvilgiu. Fluorescencijos Stokso poslinkiai kinta nuo 27

iki 51 nm. Mažiausias poslinkis abiejose grupėse priklauso junginiams su vidutinio ilgio grandinėmis. Konjuguotoms grandinės ilgėjant yra stebimas tipiškas junginių spektrų poslinkis į raudonąją pusę per maždaug 90 nm.

	$\lambda_{\max \text{ sugr, nm}}$	$\lambda_{\max \text{ fluor, nm}}$	$\Delta_{\text{Stokso, nm}}$
il2cn	445	485	40
il4cn	530	568	38
il6cn	620	676	56
il2etb	501	552	51
il4etb	593	620	27
il6etb	692	726	34

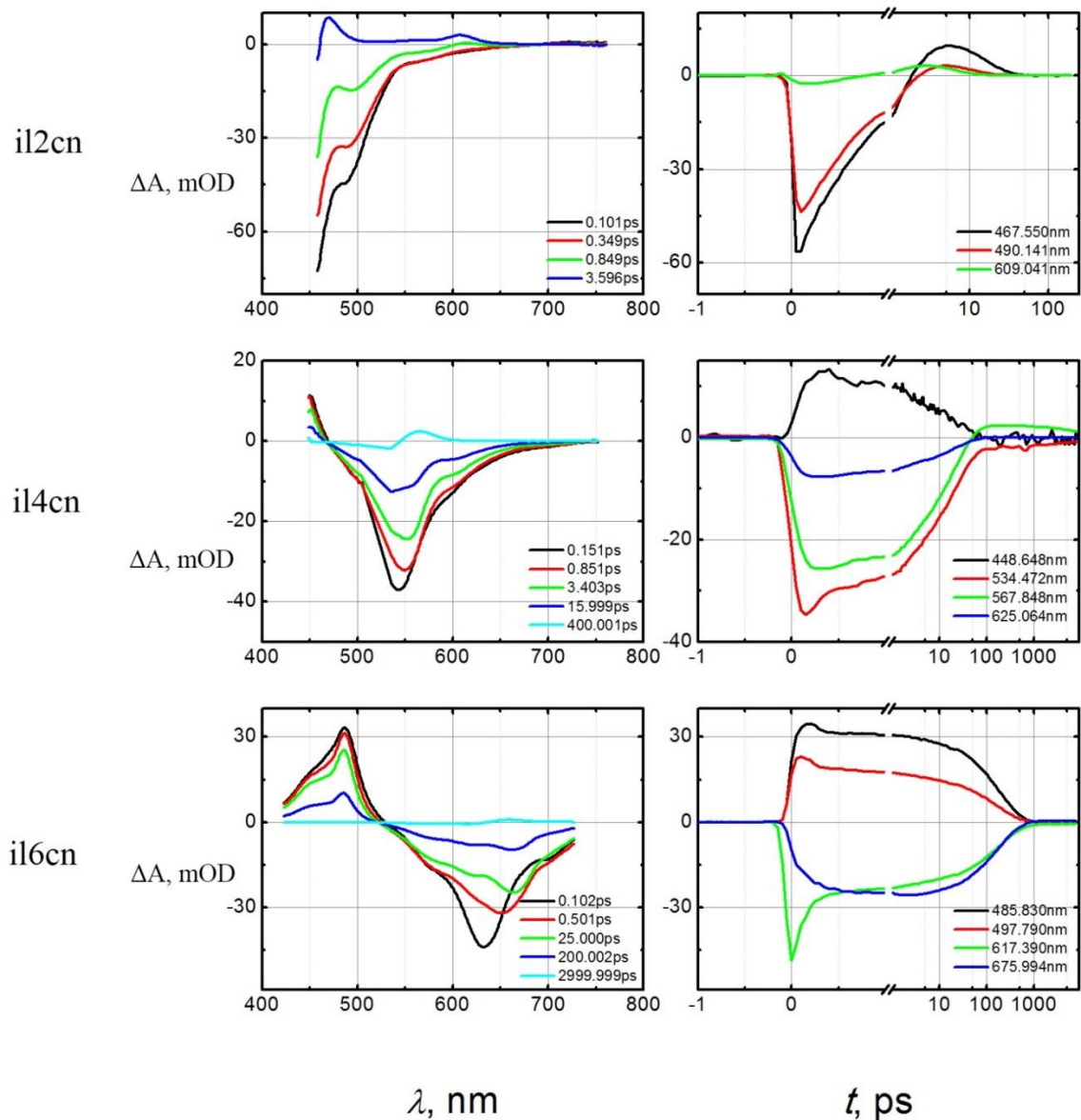
1 lentelė. Bangos ilgių, ties kuriais yra dažų sugerties ir fluorescencijos maksimumai bei fluorescencijos Stokso poslinkių vertės.

Visų dažų sugerties spektrų kreivėse galima išvelgti mažo intensyvumo antrinius maksimumus, esančius į mėlynąją pusę nuo pagrindinių pikų. Šie pasireiškia kaip petys, matomi spektrų kreivėse. Antriniai maksimumai atsiranda dėl vibracinės sąveikos.

etb grupės turinčių junginių spektrai yra siauresni, nei *cn* grupės turinčių junginių. Tai yra nulemta stipresnių *etb* grupės donorinių savybių, dėl kurių skirtumas tarp viengubų ir dvigubų jungčių konjuguotoje grandinėje susilygina ir susilpnėja vibracinė sąveika. Dėl to, kad junginiai su *etb* grupėmis yra arčiau A2 konfigūracijos, jų sugerties ir fluorescencijos pasižymi didesne simetrija, nei junginių su *cn* grupėmis.

Ultraspartieji sugerties pokyčiai: junginių serija: *il_cn*

Pav. 15 yra pavaizduota *il_cn* junginių su skirtingo ilgio konjuguotomis grandinėmis skirtuminės sugerties spektrai ties skirtingomis vėlinimo trukmėmis (kairėje) ir keletas kinetinių kreivių ties charakteringais bangos ilgiais (dešinėje).



Pav. 15. *il_cn* dažų grupės skirtuminės sugerties spektrai ir kinetinės kreivės.

il2cn dažai ištirpinti acetone buvo žadinami 445 nm bangos ilgio spinduliuote. Šio bandinio sugerties ir fluorescencijos smailės yra atitinkamai ties 445 ir 485 nm. Bandinys buvo zonuojamas 458-761 nm bangos ilgių intervale. Šio junginio grafike, kuriame yra pavaizduoti skirtuminės sugerties spektrai (pav. 15, viršuje kairėje), iš karto po sužadavimo susiformuoja

neigiamo sugerties pokyčio juosta nuo spektrinio matavimų lango krašto ties mėlynąja spektro puse iki maždaug 660 nm. Šis neigiamas signalas atsiranda dėl stimuliuotos emisijos neigiamo įnašo (SE, spektrinė sritis apytiksliai sutampa su fluorescencijos juosta) ir pagrindinės būsenos išblyškimo (PBI, spektrinė sritis sutampa su sugerties juosta), kurio tik mėlynasis kraštas patenka į spektrinį matavimų langą. Stimuliuotos emisijos linija užgęsta po maždaug 1 ps. Prieš tai, SE linija pasislenka per maždaug 10 nm į mažesnio bangos ilgio pusę. Užgęsus sužadintai būsenai, ties apytiksliai 5 ps atsiranda indukuotos sugerties signalas, stebimas plačioje spektro srityje, nuo maždaug 460 iki 600 nm ir dviejų siauresnių juostų, kurių maksimumai yra ties 468 ir 608 nm. Iš kinetinių kreivių galima matyti, kad ties 608 nm esantis mažesnio intensyvumo indukuotos sugerties maksimumas atsiranda praėjus 1 ps po sužadinimo, o antrasis – didesnio intensyvumo – pasidaro matomas kiek vėliau, po 2,5 ps. Antrasis maksimumas pasirodo vėliau turbūt dėl to, kad jis persikloja su SE neigiama juosta. Ties 608 nm esantis maksimumas kartu su plačiąja mažo intensyvumo indukuotos sugerties sritimi užgęsta 30 ps po sužadinimo, o mėlynasis maksimumas išlieka iki 45 ps. Atstumas tarp maksimumų yra lygus 4920 cm^{-1} . Dėl to, kad skirtingos šio teigiamo signalo dalys išnyksta ties skirtingais laikais, galima spręsti, kad jas nulemia dvi skirtingos pagrindinėje būsenoje esančios molekulių populiacijos. Kad ši teigiamo sugerties pokyčio sritis yra nulemta pagrindinės būsenos pakitimų, galima spręsti iš to, kad spektruose nėra matyti SE signalo.

il4cn junginio konjuguota grandinė yra ilgesnė viena etileno grupe nei *il2cn* molekulės. Palyginus šių dviejų molekulių sugerties ir fluorescencijos spektrus yra pastebimas tipiškas jų poslinkis į didesnių bangos ilgių pusę. Spektrų maksimumai yra pasislinkę per maždaug 90 nm-sugerties maksimumas yra ties 530, o fluorescencijos – ties 567nm. Šis bandinys buvo žadinamas 525 nm spinduliuote

Šio junginio skirtuminės sugerties spektruose (pav. 15, kairėje per vidurį) iš karto po sužadinimo galima matyti susiformavusią plačią neigiamo signalo juostą apimančią 463-750 nm spektrinę sritį. Intervale nuo 510 iki 537 nm stipriai pasireiškė triukšmas, atsiradęs dėl išsklaidytos žadinančiosios spinduliuotės, todėl šioje srityje esantys duomenys buvo pašalinti. Plati neigiamo sugerties pokyčio juosta turi vieną ryškų maksimumą ties 555 nm, tačiau yra labai tikėtina, kad ji yra sudaryta iš susiliejusių PBI ir SE juostų. Per maždaug 4 – 5 ps po sužadinimo stimuliuotos emisijos maksimumas pasislenka per 10 nm į raudonąją pusę. Šį poslinkį galima būtų paaiškinti keletu procesu. Pirmasis yra sužadintos būsenos solvatacija. Antrasis – izomerinės bandinio molekulės būsenos formavimasis. Mėlynojoje spektrinio lango pusėje yra matomas sužadintos būsenos indukuotos sugerties linijos kraštas. Po 20 ps SE linija užgęsta ir tampa matoma tipiška susidariusio izomerinio produkto spektrinė forma – PBI ir į raudonąją

pusę nuo jo esanti indukuota sugertis. *il4cn* junginyje sužadinta būseną gyvuoja kelias dešimtis kartų ilgiau nei *il2cn*. Susidaręs izomero formos spektras prie didesnių vėlinimo trukmių tolygiai gęsta ir, nors eksperimentinio laikinio lango neužteko stebėti galutiniam skirtuminės sugerties spektro išnykimui, globalinės analizės metu buvo gauta, kad paskutinio spektro gyvavimo trukmė yra 10,6 ns.

il6cn junginio polimetininė grandinė yra dar ilgesnė nei *il2cn* junginio. Šio junginio sugerties ir fluorescencijos maksimumai yra ties 621 ir 676 nm. Bandinys buvo žadintas 610 nm. Šio junginio sugerties ir fluorescencijos spektrai nėra simetriški, todėl galima teigti, kad šis junginys yra nutolęs nuo A2 elektroninės konfigūracijos ir yra artimesnis vienai iš polieninių konfigūracijų – A1 arba A3.

Šio junginio spektruose vėlgi yra matoma neigiamo sugerties pokyčio linija nuo 530 nm iki pat raudonojo matavimų krašto. Šioje linijoje galima išvelgti kelis maksimumus. Vienas yra ties maždaug 625 nm (atitinka PBI), kitas, 0,1 ps po sužadavimo yra ties 636 nm ir, laikui bėgant, slenkasi į raudonųjų bangų pusę. Po maždaug 4,5 ps jis pasislenka iki 664 nm ir lieka ties šiuo bangos ilgiu iki kol užgęsta po maždaug 205 ps. Poslinkis į raudonųjų bangų pusę įvyksta per panašų laiką kaip ir *il4cn* junginio tirpale, todėl galima spėti, kad jis yra nulemtas tirpiklio aplinkos prisitaikymo prie pakitusios sužadintos molekulės elektroninės konfigūracijos. *il6cn* junginiui šis poslinkis yra apie tris kartus didesnis, nei *il4cn* – SE maksimumas pasislenka nuo 635 iki 664 nm. Didesnis solvatacinis poslinkis gali būti nulemtas to, kad, sužadinus molekulę, stipriai pasikeičia jos dipolinis momentas ir įnašas iš polimetininės būsenos A2 į jos elektroninę konfigūraciją tampa daug didesnis nei vienos iš polieninių būsenų. Sužadinta molekulė todėl yra daug jautresnė polinio tirpiklio persitvarkymui. Nuo 522 nm yra matomas indukuotos sugerties signalas, kuris taip pat yra sudarytas iš dviejų skirtingo intensyvumo maksimumų, kurie yra labai arti vienas kito ir yra skirtingo intensyvumo. Mažesnio intensyvumo maksimumas pasireiškia kaip petis kreivėje. Laikui bėgant šių maksimumų padėtis nesikeičia ir jie užgęsta po maždaug 205 ps, kaip ir stimuliuotos emisijos juosta. Todėl galima daryti išvadą, kad ši teigiamo signalo sritis atsiranda dėl sužadintos būsenos indukuotos sugerties. Galiausiai susiformuoja ilgai išliekantis spektras, kuriame galima matyti pagrindinės būsenos išblyškimą ir į raudonąją pusę esančią indukuotą sugertį. Tokios formos spektras susiformuoja dėl pakitusios molekulės konfigūracijos pagrindinėje būsenoje. Šis spektras yra priskiriamas pakitusiai molekulės konformacinei būsenai. Susiformavusio izomero spektro intensyvumas yra mažas lyginant su IS ir SE linijų intensyvumais.

Papildomai ištirti tirpiklio įtakai skirtuminės sugerties spektrams buvo atlikti matavimai su šia junginių grupe, juos ištirpinus metanolyje, tačiau didelės kokybinės įtakos vykstantiems

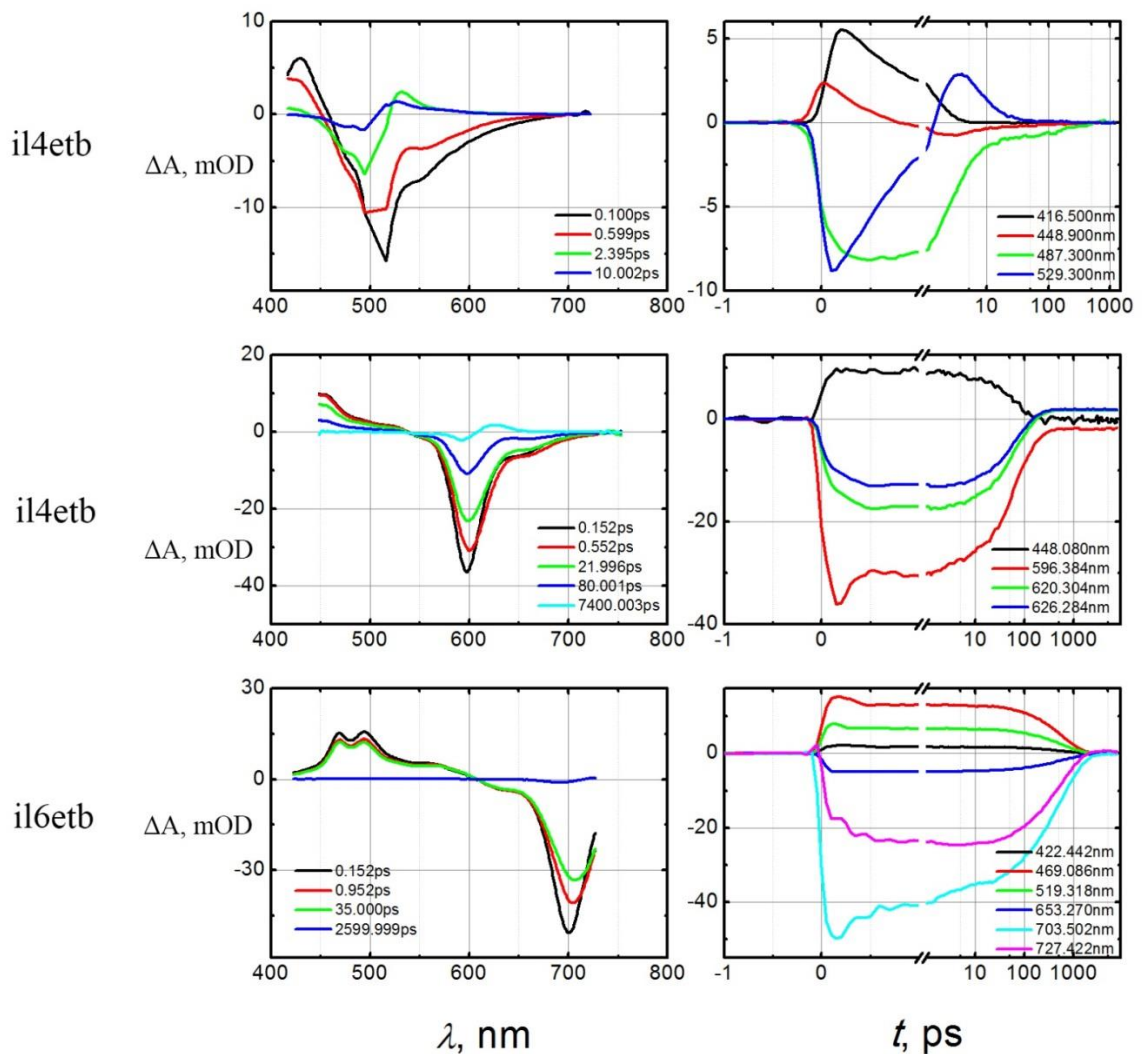
procesams nebuvo pastebėta. Sprendžiant iš metanolyje ištirpinto *il6cn* junginio solvatacija užtrunka apie 15 ps po sužadavimo, o SE linija pasislenka apie 20 nm - nuo 644 iki 665 nm. Dėl to šiek tiek pasikeičia ir kinetinių kreivių forma ties SE bangos ilgiais.

Junginių serija: *il_etb*

Pav. 16 yra pavaizduoti *il_etb* junginių grupės skirtuminės sugerties ir kinetinių kreivių grafikai. Šioje junginių grupėje malononitrilo grupė yra pakeista 1,3-dietil-tiobarbiturate rūgštimi, kuri pasižymi stipresnėmis akceptorinėmis savybėmis, nei malononitrilo grupė. Šių junginių acetoninių tirpalų sugerties ir fluorescencijos maksimumai yra pasislinkę į raudonąją pusę per 50-70 nm.

il2etb dažų sugerties ir fluorescencijos maksimumai atitinkamai yra ties 502 ir 551 nm, o bandinys buvo žadinamas 510 spinduliuote. Skirtuminės sugerties spektruose po sužadavimo yra matyti sudėtinė neigiamo signalo juosta ir indukuotos sugerties juosta, esanti į mėlynąją pusę nuo jos. Nuo 494 iki 515 nm matavimų duomenys buvo pašalinti dėl išsklaidytos žadinančiosios spinduliuotės. Iškirpta sritis sutampa su PBI juosta. Po sužadavimo yra matoma plati neigiamo signalo juosta, kuri yra sudaryta iš persiklojusių PBI ir SE, apima nuo 450 iki 700 nm spektrinę sritį. Po maždaug 1 ps dėl išnykusios SE raudonasis šios juostos kraštas užgęsta ir ties 537 nm atsiranda teigiamas signalas. Kadangi SE juosta persikloja su teigiamo signalo juosta, vien iš jos yra sunku nusakyti sužadintos būsenos gyvavimo trukmę. Po 5 ps išnyksta mėlynojoje matavimų spektrinio lango pusėje esanti indukuota sugerties juosta. Galima spėti, kad ši juosta atsiranda dėl sužadintos būsenos indukuotos sugerties, todėl, sprendžiant iš jos, sužadinta molekulių būseną išnyksta po 5 ps. Ties didesniais nei 5 ps vėlinimo laikais yra matomas PBI ir į raudonąją pusę esanti indukuotos sugerties juosta, kuri siekia iki 670 nm – charakteringa pakitusios pagrindinės būsenos spektrinė forma. Ankstesnėmis nei 5 ps laiko vertėmis indukuotos sugerties maksimumas slenkasi į mėlynąją pusę. Taip galimai yra dėl IS persiklojimo su SE linija. Skirtuminės sugerties spektras galutinai užgęsta po maždaug 500 ps. Šiame spektre, lyginant su *il2cn* spektru, nėra matyti dviejų atskirų maksimumų, nors ties 10 ps vėlinimo trukme galima įžvelgti nedidelį penktą didesnio bangos ilgio pusėje nuo teigiamo signalo maksimumo. Iš kinetinių kreivių galima matyti, kad šio junginio sužadintos būsenos gesimas nėra vienkisponentinis.

Viena etileno grupė ilgesnio junginio *il4etb* sugerties ir fluorescencijos maksimumai yra ties 592 ir 621 nm. Šio junginio tirpalas buvo žadinamas 590 nm bangos ilgio spinduliuote. Šiuose dažuose taip pat yra stebimas tipiškas sugerties ir fluorescencijos spektrų poslinkis apie 90 nm į trumpesnių bangų pusę prailginus konjuguotų grandžių grandinę viena etileno grupė.



Pav. 16. *il_etb* dažų grupės skirtuminės sugerties spektrai ir kinetinės kreivės.

Šio bandinio PBI ir SE juostos yra labai arti viena kitos, todėl joms susiliejus yra gaunamas tik vienas neigiamo sugerties pokyčio pikas ties 600 nm. Dėl šios priežasties yra sunku įvertinti ir solvatacijos įtaką sužadintai būsenai. Nuo 540 nm į mažų bangos ilgių pusę yra matomas teigiamas sugerties pokytis, kuris yra indukuotas sužadintos būsenos. Po 140 ps ties 643 nm pradeda formotis teigiamo signalo sritis. Ši juosta vėl iš dalies persikloja su SE, todėl iš SE gęsimo yra sunku spręsti apie sužadintos būsenos gyvavimo trukmę. Sužadintos būsenos IS pranyksta po maždaug 300 ps, todėl galima teigti, kad po tiek laiko sužadinta būsena visiškai užgęsta. Po 300 ps kaip ir kitais atvejais susiformuoja pakitusios pagrindinės būsenos formos spektras. Jo indukuotos sugerties maksimumas yra ties 624 nm ir yra 60 nm į raudonąją pusę,

lyginant su *il4cn* izomero spektru. Stebėti visiškam izomero būsenos užgėsimui neužteko eksperimento laikinio matavimų lango.

Paskutinis aptartas junginys yra *il6etb*, turintis ilgiausią konjuguotų grandžių grandinę iš *il_etb* junginių grupės. Jo sugerties ir fluorescencijos spektrų maksimumai yra ties 692 ir 726 nm. Mėginys buvo žadinamas 690 nm spinduliuote. Šio junginio sugerties ir fluorescencijos spektrai taip pat pasižymi didžiausia asimetrija iš visos grupės, kas parodo junginio nutolimą nuo A2 elektroninės struktūros.

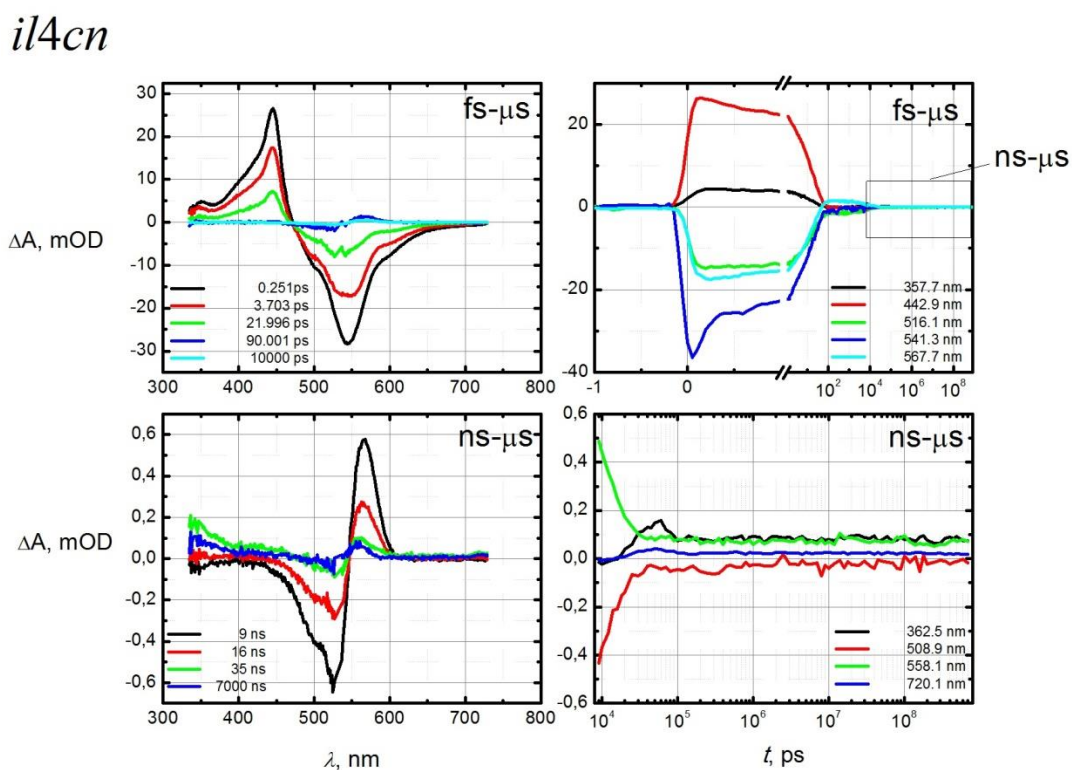
Iš karto po sužadavimo skirtuminės sugerties spektruose tampa matoma plati indukuotos sugerties juosta. Ši juosta yra sudaryta iš trijų indėlių – mažo intensyvumo plačios srities, apimačios bangų ilgių intervalą nuo mėlynojo spektrinio lango krašto ties 422 nm iki 608 nm, kur sugerties pokytis pasidaro neigiamas, ir dviejų siauresnių juostų, kurių intensyvumai yra panašūs ir kurių pikai yra ties 469 ir 494 nm. Šie pikai atsiranda dėl virpesinės sąveikos [14]. Atstumas tarp pikų yra lygus 1079 cm^{-1} . Nuo 608 nm iki raudonojo matavimų krašto yra matomas neigiamas sugerties pokytis dėl PBI ir SE. Toks susidaręs spektras savo formos nekeičia ir po truputį silpsta, kol galutinai pranyksta ties maždaug 3 ns. Vėliau lieka tik nedidelio intensyvumo izomero formos spektras, kuris iki laikinių matavimo ribų neišnyksta. Iš šio junginio kinetinių kreivių galima matyti, kad jo gėsimas yra beveik vieneksponentis.

Ilgalaikiai matavimai

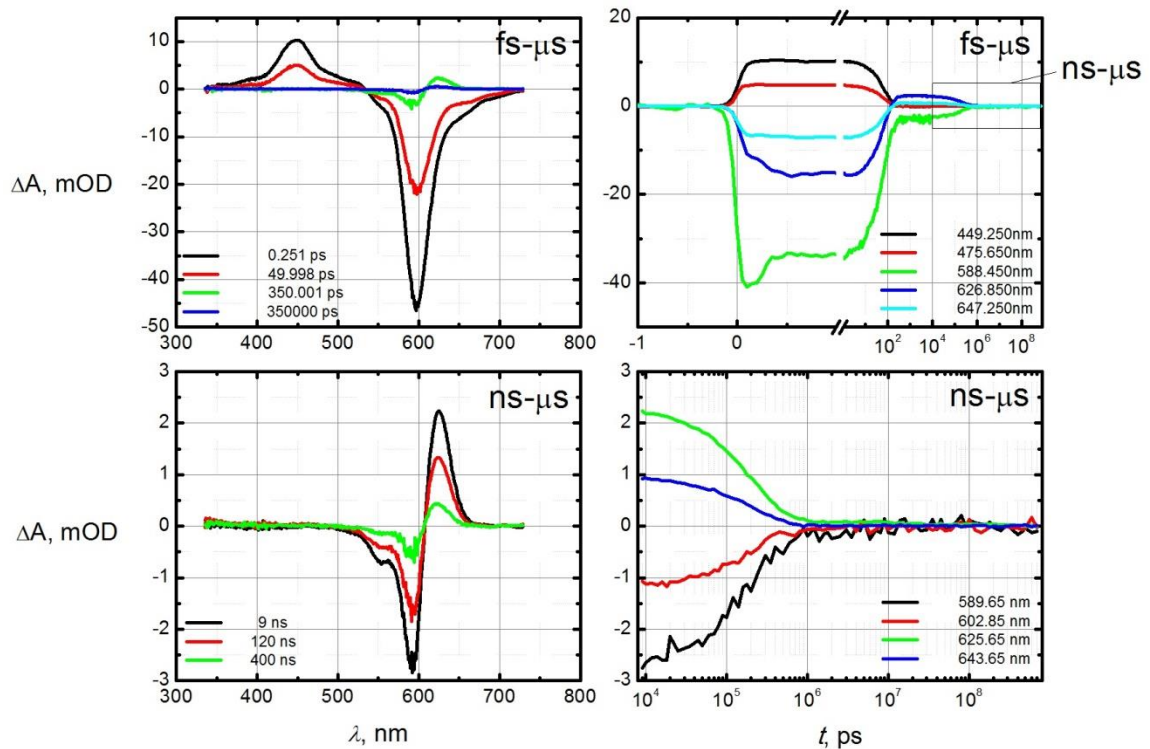
Papildomai, su *il4cn* ir *il4etb* junginiais buvo atlikti ilgalaikiai matavimai aukščiau aprašyta atitinkama matvimų sistema. Šie junginiai buvo pasirinkti dėl to, kad jie pasižymėjo sugertimi ties 532 nm bangos ilgiu, kas atitinka sužaditimui naudoto lazerio bangos ilgį, ir dėl to, kad jų skirtuminės sugerties spektruose egzistuoja ilgai gyvuojančios komponentės.

Ilgalaikiais matavimais buvo pamėginta pademonstruoti naujos sistemos galimybes atlikti matavimams su didelėmis vėlinimo trukmėmis ir išmatuoti dviejų tirtų bandinių ilgai gyvuojančių spektrinių komponentių gyvavimo trukmes.

Žemiau, pav.17 ir pav.18 yra atitinkamai pavaizduoti *il4cn* ir *il4etb* junginių gauti spektrai ties skirtingomis vėlinimo trukmėmis ir keletas kinetinių kreivių ties charakteringais bangos ilgiais. Kadangi ties didelėmis vėlinimo trukmėmis gaunami signalai yra nedideli, abiejuose paveikslėliuose prie didelių vėlinimo trukmių gauti duomenys yra išskirti žemiau esančiuose grafikuose. Aukščiau esantys bendri matavimų duomenys buvo gauti sudėjus atskirai atliktus femtosekundinius ir nanosekundinius matavimus.



Pav. 17. Ilgalaikių matavimų metu gauti *il4cn* skirtuminės sugerties spektrai ties skirtingomis vėlinimo trukmėmis (kairėje) ir kinetinės kreivės ties skirtingais bangos ilgiais (dešinėje). Viršuje yra pavaizduoti matavimų duomenys gauti matuojant per visą galimų vėlinimo trukmių skalę, apačioje – duomenys gauti ns - μ s skalėje.

il4etb

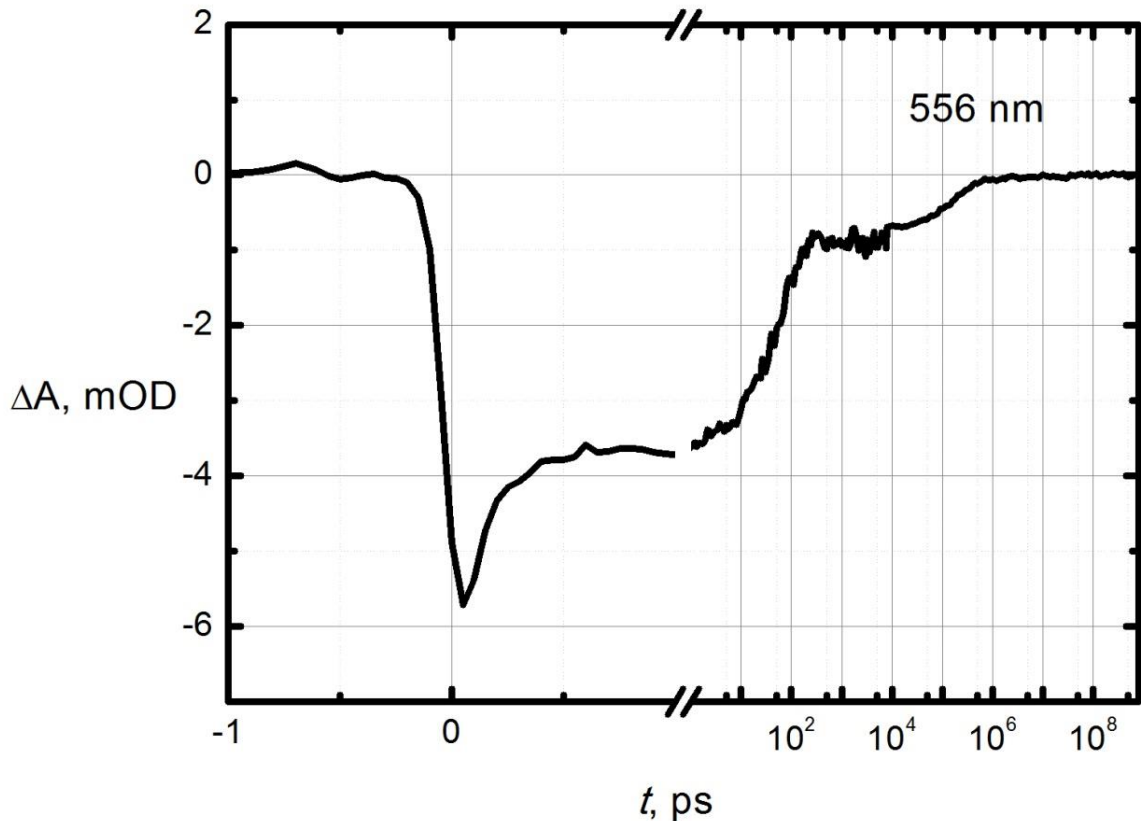
Pav. 18. Ilgalaikių matavimų metu gauti *il4etb* skirtuminės sugerties spektrai ties skirtingomis vėlinimo trukmėmis (kairėje) ir kinetinės kreivės ties skirtingais bangos ilgiais (dešinėje). Viršuje yra pavaizduoti matavimų duomenys gauti matuojant per visą galimų vėlinimo trukmių skalę, apačioje – duomenys gauti ns - μs skalėje.

Kadangi šių matavimų metu spektrografe buvo naudotas detektorius su 512 pikseliais vietoj detektoriaus su 256 pikseliais, grafikuose galima matyti platesnę spektrinę sritį, nei ankstesniuose matavimuose. Spektrinė sritis, kurioje pasiekti pakankamam signalo – triukšmo santykiui užteko zonduojančio impulso intensyvumo yra maždaug nuo 335 iki 729 nm (ankščiau – zonduojant su kalcio fluorida kristale sugeneruotu kontinuumu buvo gaunama ir siauresniu detektoriumi buvo stebima 449 – 752nm sritis). Dėl didesnio detektorių pikselių skaičiaus yra gaunama ir geresnė spektrinė skyra.

Naujos sistemos pagalba bandinio skirtuminės sugerties evoliuciją galima stebėti ir iki daug didesnių vėlinimo trukmių – 0,7 ms (ankščiau – iki maždaug 7,7 ns).

Pav. 19 yra pateikta *il4etb* bandinio viena skirtuminės sugerties kreivė ties 556 nm bangos ilgiu. Pavaizduota kreivė yra sudaryta iš dviejų dalių. Pirmoji nuo -1 ps iki 7,7 ns buvo gauta atlikus femtosekundinius matavimus, antroji – nuo 8 ns iki 0,7 ms – gauta iš nanosekundinių matavimų. Atliekant šiuos matavimus buvo nustatyti skirtingi žadinančiųjų impulsų intensyvumai. Todėl ir skirtuminės sugerties signalų dydžiai buvo gauti nevienodi. Siekiant sudėti duomenis gautus abiejų matavimų metu į vieną grafiką, šie duomenys buvo sunormuoti

taip, kad ties duomenų sujungimo vieta (7,7 – 8 ns) jų amplitudės būtų vienodos. *il4cn* bandiniui šis daugiklis buvo parinktas 0,11 dydžio, o *il4etb* – 0,21.



Pav. 19. *Il4etb* bandinio skirtuminės sugerties kinetinė kreivė ties 556 nm

Dėl skirtingų matavimų metu gautų skirtuminės sugerties amplitudžių dydžio skiriasi ir signalo-triukšmo santykis. Pav. 19 galima matyti kad ties duomenų sukirpimo vieta šis santykis tampa geresnis. Kadangi prie didelių vėlinimo trukmių matuojama skirtuminė sugertis būna nedidelė, nanosekundinių matavimų metu žadinačiojo impulso energija buvo pakeliama, norint išgauti kuo didesnę signalą. Šių matavimų metu žadinančiojo impulso energija buvo apie 200 nJ – dešimt kartų didesnė nei femtosekundinių matavimų metu.

Nors bandiniai ir buvo žadinami šiek tiek kitokiu bangos ilgiu nei trumpalaikių matavimų metu, jų skirtuminės sugerties signalai femtosekundinėje srityje sutampa su rezultatais, gautais ankstesniais matavimais.

il4etb bandinio atveju (pav. 18) spektruose galima matyti charakteringą po sužadavimo susidariusio junginio izomero spektro formą – PBI ties maždaug 593 nm ir į raudonąją pusę esančia IS, ties 625 nm. PBI juostoje matomas petys, kurį galima stebėti ir stacionariuose sugerties spektruose, atsiranda dėl virpesinės sąveikos. Šis signalas tolygiai gęsta, kol visai

nebėra stebima skirtuminės sugerties signalo. Globalinės analizės metu buvo gauta, kad izomerinės būsenos gyvavimo trukmė yra lygi 210 ns. Ši trukmė yra daug didesnė nei būtų buvę įmanoma išmatuoti tik femtosekundiniais matavimais.

il4cn bandinio spektrai ir kinetinės kreivės yra sudėtingesni (pav. 17). Čia po maždaug 140 ps po sužadavimo susiformavęs izomero formos spektras, sudarytas iš PBI ties 530 nm ir IS ties 565 nm, po truputį gęsta. Tačiau šis gėsimas pasižymi dviem laikinėm konstantom. Pasitelkus globalinę analizę buvo gauta, kad greitoji jo dalis pasižymi 7,13 ns gyvavimo trukme, o lėtoji – 1,74 ms. Stebėti lėtosios dalies visiško užgęsimo neužteko laikinio eksperimento lango.

Ties, maždaug 180 ns pradeda formotis papildomos teigiamos skirtuminės sugerties juostos, esančios į mėlynąją ir raudonąją puses nuo izomero skirtuminės sugerties. Mėlynojoje pusėje teigiamos sugerties sritis prasideda maždaug nuo 485 nm ir tęsiasi iki pat spektrinės matavimų ribos esančios ties 325 nm. Abiejų juostų pikai netelpa į spektrinį eksperimento langą. Šios komponentės taip pat nespėja užgesti iki didžiausios zondojančio impulso vėlinimo trukmės.

Rezultatų aptarimas

Šiame skyrelyje bus pabandyta apžvelgti gautus duomenis ir pasiūlyti modelį, pagal kurį būtų galima apibūdinti procesus, vykstančius sužadinius aptartus junginius acetono tirpale.

Aptartų junginių žadinimo spinduliuotės bangos ilgiai $\lambda_{\text{žad}}$, sužadintų būsenų gyvavimo trukmės $\tau_{\text{suž}}$, laikai, per kuriuos išnyksta bet kokia skirtuminė sugertis ir bandiniai visiškai relaksuoja τ_{rel} , ir izomerizacijos našumo η vertės yra pateiktos 2 lentelėje. Izomerizacijos našumas, yra įvertinamas suskaičiavus PBI susidariusio iš karto po sužadavimo ir ties ilgai išliekančiais izomeriniais spektrais santykį.

	$\lambda_{\text{žad}}$, nm	$\tau_{\text{suž}}$, ps	τ_{rel} , ps	η , %
<i>il2cn</i>	445	1	70	12,6
<i>il4cn</i>	525	20	∞	4,9
<i>il6cn</i>	610	205	∞	2,4
<i>il2etb</i>	510	5	500	15,4
<i>il4etb</i>	590	300	210000	6,1
<i>il6etb</i>	690	3000	∞	1,7

2 lentelė. Aptartų junginių žadinimo spinduliuotės bangos ilgiai sužadintos būsenos gyvavimo, visiško relaksavimo trukmės ir izomerizacijos našumas.

Galima matyti, kad trumpiausias gyvavimo trukmės turi junginiai su trumpiausiomis polimetininėmis grandinėmis. Ilgėjant grandinei, sužadintos būsenos gyvavimo trukmės ilgėja laipsniškai. Junginiai, turintys *etb* grupes, pasižymi ilgesnėmis gyvavimo trukmėmis, nei turintys *cn* grupes.

Kadangi tirtų junginių koncentracija tirpaluose nebuvo didelė, o naudoti tirpikliai buvo poliniai ir suformuodavo savo molekulių sluoksnį aplink tiriamą junginį, galima laikyti, kad tirpale sąveikos tarp junginio molekulių beveik nebuvo. Todėl daugiausia įtakos gyvavimo trukmei turėjo vibracinė sąveika. [14] šaltinyje parodyta, kad, ilgėjant polimetininei grandinei, vibracinės sąveikos silpnėja ir dėl to ilgėja junginių sužadintos būsenos gyvavimo trukmės.

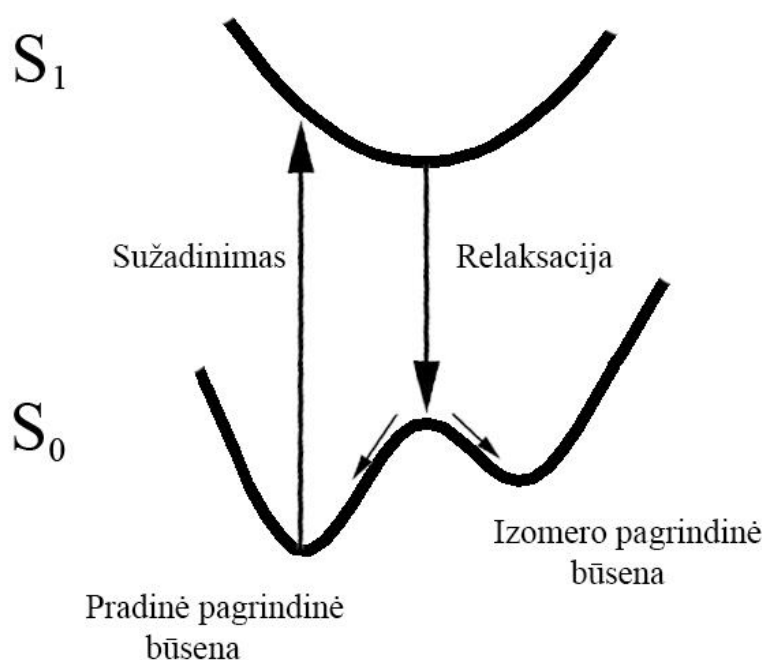
Skirtingiems junginiams nevienodas yra izomerizacijos našumas. Junginiuose su trumpomis polimetininėmis grandinėmis izomerai aiškiai stebimi ir jų sąlygotos sugerties intensyvumas palyginamas su pagrindinės būsenos išblyškimu. Tuo tarpu ilgesnės molekulės elgiasi kaip fluoroforai, jų sužadintos būsenos trukmės gyvuoja ilgai ir spektre dominuoja emisija. Tai rodo, kad jų sužadinta būsena deaktyvuojama daugiausia spinduliniu keliu. Kadangi anksčiau buvo

parodyta, jog sužadintos būsenos gyvavimo trukmę lemia virpesinė sąveika, gali būti, kad vienas iš virpesinių laisvės laipsnių yra smarkiai anharmoninis ir jo sužadinimas lemia tolesnę izomerizacijos vyksmą. Izomerizacijai gali trukdyti tai, kad cheminei jungčiai iš dalies pasisukus, molekulė pasiekia kūginę sužadintos ir pagrindinės būsenų potencinių paviršių sankirtą ir nesiizomerizavusi grįžta į pagrindinę būseną.

Našiausiai izomerizacija vyksta trumpiausiuose junginiuose. Trumpiausiuose junginiuose izomerizaciją palengvinti gali tai, kad jau prieš sužadinimą pagrindinėje būsenoje molekulė nėra visiškai plokščia. Kadangi junginiai pasižymi trumpomis grandinėmis, jų heterociklai yra labai arti vienas kito ir pasireiškia erdviniai trikdžiai. Dėl to molekulė daug lengviau izomerizuojasi.

Izomerizacijos našumui įtakos gali turėti ir sužadintos būsenos gyvavimo trukmė. Turint omenyje, kad konformacinis molekulės būsenos pakitimas yra nulemtas krūvio persiskirstymo po sužadinimo, izomerizacijos našumui įtaką turėtų daryti ir tirpiklio molekulių prisitaikymas prie pakitusios molekulės būsenos. Molekulėms, kurios turi ilgesnes polimetinines grandines ir pasižymi didesnėmis sužadintos būsenos gyvavimo trukmėmis, persitvarkiusios polinio tirpiklio molekulės daro didesnę įtaką. Tirpiklis, kaip ir polimetininės grandinės galuose esantys heterociklai, turi įtakos grandinės jungčių eilei. Merocianiniai junginiai pasižymi mažiausiu energijų tarpu tarp pagrindinės ir pirmos sužadintos būsenų, kai jų elektroninė konfigūracija yra artima A2. Todėl tirpiklis prisitaiko taip, kad elektroninė konfigūracija būtų kuo artimesnė polimetininei. Kadangi tokia konfigūracija pasižymi konjuguotų grandžių eilių susilyginimu, tokia konfigūracija apsunkina jungčių persisukimo procesą ir izomerizacijos našumas sumažėja. Trumpiems junginiams, kurių gyvavimo trukmės yra mažos, tirpiklis nespėja prisitaikyti prie pakitusios junginio elektroninės konfigūracijos, skirtumas tarp viengubų ir dvigubų jungčių konjuguotose grandinėse išlieka didelis ir izomerizacija vyksta lengviau. Didelio skirtumo tarp metanolyje ir acetone ištirpintų junginių izomerizacijos našumo pastebėta nebuvo, galimai dėl to, kad abu tirpikliai yra ganėtinai poliniai ir turėjo panašią įtaką merocianinų molekulių elektronei konfigūracijai. Pav.20 yra schemiškai pavaizduoti galimi procesai, vykstantys sužadintuose junginiuose.

Kalbant apie ilgalaikius matavimus, dėmesį traukia neįprasta *il4cn* skirtuminės sugerties dinamika. Ties didelėmis vėlinimo trukmėmis *il4etb* bandinio susiformavęs izomerinis spektras tolygiai gęsta, kol visiškai pranyksta. Tai rodo molekulės izomerų grįžimą į žemiausią energetinę padėtį nesužadintoje būsenoje.



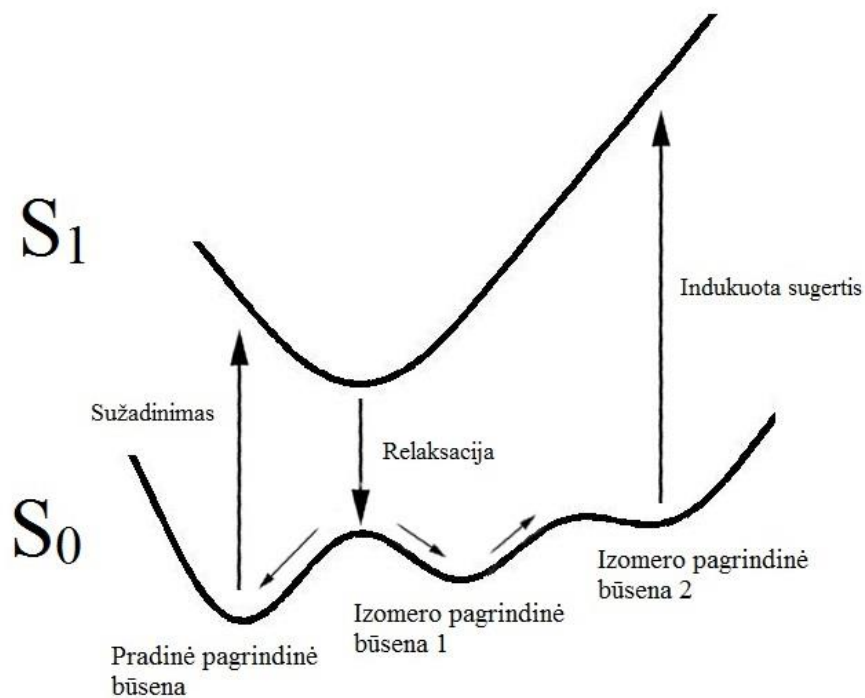
Pav. 20. Junginio sužadavimo, relaksacijos ir izomerizacijos reakcijos tiriamuose junginiuose

il4cn bandinio izomerinis spektras gęsta netolygiai. Todėl pav.20 pavaizduotų procesų modelio negalima taikyti šiam junginiui. Ties didelėmis vėlinimo trukmėmis esančiame izomerinio spektro gęsimе galima išskirti lėtąją ir greitąją komponentes. Tai rodo, kad izomerinį spektrą lemia kelios konformacinės būsenos, kurios į žemiausią pagrindinę būseną grįžta nevienoda sparta. Izomeriniame spektre yra sunku išskirti dviejų susidariusių bandinio molekulių populiacijų įnašus į gautus duomenis, tačiau taip gali būti dėl to, kad jų energetiniai paviršiai nedaug tesiskiria.

Dar viena įdomi *il4cn* bandinio savybė yra tai, kad ties 180 ns pradeda formuotis papildomos plačios teigiamos sugerties sritys. Šių sričių atsiradimas gali būti paaiškintas molekulės būsenos dinamika nesužadintoje būsenoje. [15] šaltinyje buvo pademonstruota, kad polimetininių dažų, kurių polimetininės grandinės abiejuose galuose yra 10,10-dimetil-7,8,9,10-tetrahidro-6H[1,2-a]indolio heterociklai, sužadinta būseną yra sudaryta iš dviejų komponentių, kurių viena gali relaksuoti spinduliniu būdu, kita – ne. Tarp šių dviejų būsenų egzistuoja termodinaminė pusiausvyra.

Papildomos IS sirtys gali atsirasti dėl to, kad panašiai, kaip sužadintoje būsenoje, nesužadintoje molekulės būsenoje egzistuoja ne dvi, o daugiau konformacinių būsenų. Junginio

molekulėms izomerizavusis dalis dalis jų populiacijos grįžta ne į žemiausią nesužadintą būseną, o pereina į papildomą nesužadintą būseną tarp kurios ir sužadintos būsenos yra didelis energijos tarpas. Tai paaiškintų mėlynojoje skirtuminės sugerties pusėje ties didelėmis vėlinimo trukėmis atsirandantį skirtuminės sugerties signalą. Šių procesų schema yra pavaizduota pav. 21.



Pav. 21. Procesų vykstačių *il4cn* junginyje po jo sužadavimo schema

Išvados ir rezultatai

1. Detaliau išanalizavus dviejų junginių grupių matavimų duomenis galima matyti, kad ilgėjant molekulės polimetininei grandinei ir kartu ilgėjant sužadintos būsenos gyvavimo trukmei, izomerizacijos našumas mažėja.
2. Buvo pasiūlyta, kad junginiams su trumpomis molekulėmis nemažą izomerizacijos našumą lemia tai, kad dėl erdvinių molekulės savybių yra sutrikdyta molekulės plokštuminė būsena.
3. Kadangi izomerizacijos našumas yra susijęs su sužadintos būsenos gyvavimo trukme, kuri, savo ruožtu, yra susijusi su vibracinės sąveikos stiprumu, iš gautų rezultatų galima spėti, kad izomerizacijos našumą gali lemti vienas virpesinis laisvės laipsnis, kuris yra smarkiai anharmoniškas.
4. Junginių su ilgomis konjuguotomis grandinėmis izomerizacijai gali trukdyti tai, kad, jiems nespėjus relaksuoti, įvyksta sužadintos būsenos solvatacija. Dėl to padidėja konjuguotos grandinės jungčių eilė ir tai apsunkina molekulės izomerizaciją.
5. Naujai surinkta sistema buvo atlikti ilgalaikiai *il4cn* ir *il4etb* bandinių žadinimo – zondavimo matavimai. Šiais matavimais buvo pasiektos iki 0,8 ms vėlinimo trukmės. Šiais matavimai pavyko išmatuoti *il4etb* junginio izomerinės būsenos gyvavimo trukmę ir buvo pasiūlytas modelis skirtas paaiškinti procesams vykstantiems *il4cn* junginyje.

Literatūra

1. A. V. Kulinich, Aleksandr A. Ishchenko, Merocyanine dyes: synthesis, structure, properties and applications, *Russian Chemical Reviews*, 78 (2), 141 (2009)
2. Mikas Vengris, *Kinetinė spektroskopija: paskaitų konspektas*, Vilnius (2006-2008).
3. M. Vengris, *Daktaro disertacija „Biological photoreactions explored by multi-pulse ultrafast spectroscopy“*, Vrije universitetas, Olandija (2005).
4. Ivo H. M. Van Stokkum, Delmar S. Larsen, Rienk van Grondelle, Global and target analysis of time-resolved spectra, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Bioenergetics*, 1657 (2-3), 82 – 104 (2004).
5. Francisco M. Raymo, Massimiliano Tomasulo, Optical processing with photochromic switches, *Chemistry – A European Journal*, 12 (12), 3186-3193 (2006)
6. Shouzhi Pu, Huohong Tang, Bing Chen, Jingkun Xu, Wenhao Huang, Photochromic diarylethene for two photon 3D optical storage, *Materials letters*, 60 (20-30), 3553 - 3557 (2006)
7. Toshio Miyamachi, Manuel Gruber, Vincent Davesne, Martin Bowen, Samy Boukari, Loic Joly, Fabrice Scheurer, Guillaume Rogez, Toyo Kazu Yamada, Philippe Ohresser, eric Beaurepaire, Wulf Wulfhekel, Robust spin crossover and memristance across a single molecule, *Nature Communications*, 3, 983 (2012)
8. Karthik V. Raman, Alexander M. Kamerbeek, Arup Mukherjee, Nicolae Atodiresei, Tamal K. Sen, Predrag Lazic, Vasile Caciuc, Reent Michel, Dietmar Stalke, Swadhin K. Mandal, Sefan Blugel, Markus Munzeberg Jagadeesh S. Moodera, Interface-engineered templates for molecular spin memory devices, *Nature*, 493, 509-513 (2013)
9. G Bach, S Daehne, Cyanine dyes and related compounds, *RODDS's Chemistry of Carbon Compounds*, 4 (15), 383 – 481 (1997)

10. Andrii V. Kulinich, Nadezhda A. Derevyanko, Alexander A. Ishchenko, Synthesis and spectral properties of cyanine dyes—Derivatives of Synthesis and spectral properties of cyanine dyes—Derivatives of 10,10-dimethyl-7,8,9,10-tetrahydro-6*H*-pyrido[1,2-*a*]indolium, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 198 (2-3), 119-125 (2008)
11. Andrii V. Kulinich, Nadezhda A. Derevyanko, Alexander A. Ishchenko, Synthesis, structure and solvatochromism of merocyanine dyes based on barbituric acid, *Russian Journal of General Chemistry*, 76 (9), 1441-1457, 2006.
12. Andrii V. Kulinich, Nadezhda A. Derevyanko, Alexander A. Ishchenko, Synthesis and spectral properties of malonitrile-based merocyanine dyes, *Russian Chemical Bulletin*, 54 (12), 2820-2830 (2005).
13. Andrii V. Kulinich, Nadezhda A. Derevyanko, Alexander A. Ishchenko, Electronic and solvatochromisms of merocyanines based on *N,N*-diethylthioberbituric acid, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 188, 207-217 (2007)
14. Vladislava Voiciuk, Kipras Redekas, Nadezhda A. Derevyanko, Andrii V. Kulinich, Martynas Barkauskas, Mikas Vengris, Valdas Sirutkaitis, Alexander A. Ishchenk., Study of photophysical properties of a series of polymethine dyes by femtosecond laser photolysis, *Dyes and Pigments*, 109, 120-126 (2014)
15. Vladislava Voiciuk, Doktoro disertacija, „Photophysical transformations in molecules studied by ultrafast multi-pulse spectroscopy“, Vilniaus Universitetas, 2015.

Investigation of Photoisomerisation Dynamics of Polymethine Dyes Featuring Dimethyl-7,8,9,10-tetrahydro-6H[1,2-a]indolium, Malononitrile and 1,3-diethyl-thiobarbituric Acid Side Groups

Darius Dementavičius

The purpose of this graduating work of masters studies in „Laser technology“ was to examine the isomerisation properties of a new type of merocyanine dyes. The dyes were synthesized in the laboratory of prof. A. A. Ishchenko in Institute of Organic Chemistry in Kiev, Ukraine. These dyes were composed of dimethyl-7,8,9,10-tetrahydro-6H[1,2-a]indolium (further on referred as *il*) and either malononitrile (further on referred as *cn*) or 1,3-diethyl-thiobarbituric acid (further on referred as *etb*) side groups joined by conjugated carbon atom chains. *il* groups were common to all of the examined dyes. The compounds can be separated into two groups. In the first one the second heterocycle was a *cn* group, in the second – *etb*. The dyes inside the groups differed from one another by the length of their chains.

The dynamics of isomerisation was examined using the transient absorption spectra of solutions of the dyes in acetone. The spectra were obtained by pump – probe spectroscopy. Two types of measurements were carried out. In the first type the same pulse from a femtosecond laser was used to both excite and probe the sample. A mechanical delay line was used. Using this type of measurements transient spectra up to 7.7 ns delay times were measured. In the second type the sample was excited by the pulse of nanosecond laser and probed with a pulse from a femtosecond one. Delay times were achieved by electronically control of the nanosecond laser. Up to 0.8 ms delay times were reached by this method.

Excitation lifetimes and efficiency of isomerisation of the dyes under examination were evaluated. It was found that the compounds with the shorter chains after excitation form isomers more efficiently. This was explained by several reasons. Firstly, isomerisation may be influenced by steric effects, which should be pronounced more strongly in dyes with shorter chains. Due to steric effects parts of the same molecule may not be in the same plane, which helps form isomers.

The second reason is associated with the lifetime of excited state of the molecules. It is known that the lifetime is affected by the strength of the vibrational interaction. The stronger the interaction the shorter the lifetime is. Dyes with shorter carbon atom chains have shorter excited state lifetimes which indicates stronger vibrational interaction. Isomerisation may be caused by one of the vibrational modes of the molecule, which may be strongly anharmonic. Several

models were proposed, which explains the evolution of the measured transient spectra of the compounds.

Polimetininių dažiklių su dimetil-7,8,9,10-tetrahidro-6H[1,2-a]indolio ir malonitrilo bei 1,3-dietil-tiobarbituratinės rūgšties grupėmis fotoizomerizacijos dinamikos tyrimas

Darius Dementavičius

Šio „Lazerinės technologijos“ magistrantūros studijų baigiamojo darbo tikslas buvo ištirti naujo tipo merocianininių dažų fotoizomerizacijos dinamiką. Dažai buvo susintetinti prof. A. Iščenkos laboratorijoje, Organinės Chemijos Institute, Kijeve (Ukraina). Matavimai buvo atlikti su 6 dažais su 10,10-dimetil-7,8,9,10-tetrahidro-6H[1,2-a]indolio (toliau – *il*) ir malonitrilo (toliau – *cn*) heterociklais bei 1,3-dietil-tiobarbituratinės rūgšties grupėmis (toliau – *etb*). *il* grupės buvo bendros visiems apžvelgtiems junginiams. Junginius galima suskirstyti į dvi grupes – vienoje antroji funkcinė grupė buvo *cn*, kitoje – *etb*. Grupėse junginiai skyrėsi konjuguotų anglies atomų grandinių ilgiais.

Izomerizacijos dinamika buvo tiriama matuojant junginių ištirpintų acetone tirpalų skirtuminės sugerties spektrus ir kinetines gėšimo kreives žadinimo – zondavimo eksperimentine metodika. Buvo atlikti dviejų tipų matavimai, siekiant atlikti matavimus kuo platesniame laiko intervale. Pirmuoju atveju bandinys buvo žadinamas ir zonduojamas pasitelkus to paties femtosekundinio lazerio sugeneruotą impulsą ir mechaninę vėlinimo liniją. Šiuo metodu matavimai buvo atliekami nuo bandinio sužadavimo iki apytiksliai 7,7 ns vėlinimo trukmių. Antruoju metodu bandinys buvo sužadamas buvo nanosekundinio lazerio impulsu, o zonduojamas femtosekundiniu lazeriu. Impulsų padėčių laike skirtumas buvo reguliuojamas elektroniškai valdant nanosekundinį lazerį. Šiuo metodu buvo pasiekiamos 0,8 ms vėlinimo trukmės.

Atlikus tyrimą buvo išmatuotos bandinių sužadintos būsenos gyvavimo trukmės ir įvertintas izomerizacijos našumas. Buvo atrasta, kad junginiams, kurių konjuguotų jungčių grandinės yra trumpos izomerizacija vyksta našiau nei junginių su ilgomis grandinėmis. Tai gali būti nulemta kelių priežasčių. Pirmoji yra ta, kad trumpuose junginiuose didelės šoninės funkcinės grupės sukelia sterinius trikdžius. Dėl to, šių molekulių dalys jau pagrindinėje būsenoje nėra išsidėsčiusios vienoje plokštumoje ir tai palengvina jų izomerizaciją.

Kita priežastis yra susijusi su sužadintos būsenos gyvavimo trukme. Ši trukmė yra susijusi su virpesinės sąveikos stiprumu – esant stipresnei sąveikai, bandinys greičiau grįžta į pagrindinę energetinę būseną. Kadangi efektyviausiai izomerizuojasi junginiai su trumpiausiomis sužadintos būsenos gyvavimo trukmėmis, galima teigti, kad ir šis našumas yra susijęs su virpesine sąveika. Izomerizaciją gali nulemti tai, kad vienas virpesinis laipsnis yra stipriai anharmoninis. Buvo pasiūlyti pora modelių, kurie paaiškina stebimus skirtuminės sugerties spektrus

Bibliografinis aprašas ir anotacija

DEMENTAVIČIUS, Darius. *Polimetininių dažiklių su dimetil-7,8,9,10-tetrahidro-6H[1,2-a]indolio ir malononitrilo bei 1,3-dietil-tiobarbituratinės rūgšties grupėmis fotoizomerizacijos dinamikos tyrimas*. Lazerinės technologijos magistrantūros studijų baigiamasis darbas. Vad. doc. Mikas Vengris. Vilnius: Vilniaus universitetas Fizikos fakultetas, 2016, 47 p.

Šio darbo metu buvo žadinimo – zondavimo eksperimentine metodika buvo tiriama naujo tipo merocianininių dažų izomerizacijos dinamika. Buvo įvertinta kaip priklauso dažų sužadintos būsenos gyvavimo trukmė ir izomerizacijos našumas. Buvo atrasta, kad dažų su trumpesnėmis grandinėmis sužadintos būsenos gyvavimo trukmės yra mažesnės, o izomerizacija vyksta našiau. Buvo pabandyta pakomentuoti šiuos rezultatus ir pasiūlyta pora modelių paaiškinančių procesus vykstančius dažų molekulėse.