

ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫХ ОБРАТИМЫХ ПЕРЕСТРОЕК СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЕВ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

© 2008 г. С. И. Герасимова*, Е. Н. Калитеевская**, канд. физ.-мат. наук;
В. П. Крутякова**, канд. физ.-мат. наук; Т. К. Разумова**, доктор физ.-мат. наук

* ВНИИ "Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова", Санкт-Петербург

** Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

Исследованы термостимулированные перестройки структуры молекулярных компонентов слоев симметричных полиметиновых дикарбоцианиновых красителей. Нагрев слоя до температуры выше 100 °С приводит к частично обратимому преобразованию димеров в мономерные стереоизомеры (all-trans-изомер и β -cis-изомер) и в *J*-агрегаты, а также к перестройке β -cis-изомера в all-trans-изомер. Время перестройки – десятки минут. Скорость таких преобразований зависит от компонентного состава слоя, строения концевых гетероциклических групп молекул мономеров и от температуры.

Коды OCIS: 300.6250, 300.6390, 310.6860, 260.5130.

Поступила в редакцию 06.11.2007.

Введение

Изменения пространственной структуры органических молекул под действием оптического излучения и нагрева (фото- и термостереоизомеризация) давно привлекают внимание исследователей. Такой интерес в значительной степени определяется существенной ролью стереоизомеризации в процессах внутримолекулярного преобразования энергии оптического возбуждения, участием этого процесса в механизме зрения, влиянием фотоизомеризации на работу затворов и лазеров на растворах органических красителей, а также принципиальной возможностью ее использования для динамической записи информации [1]. Значительная часть исследований стереоизомеризации проведена на растворах полиметиновых красителей (ПК) [2, 3].

В последние годы растет число исследований процессов фото- и термостимулированных изменений структуры молекулярных слоев – систем, состоящих из наноструктурных компонентов – мономеров и ассоциатов сложных органических молекул. Этот интерес также связан с практическим применением таких систем. Тонкие слои красителей на твердых подложках используются при создании солнечных батарей и диодов, в устройствах на жидких кристаллах и в оптоэлектронных устройствах [4]. Исследуются перспективы применения молекулярных слоев в системах оптической записи и хранения информации [5, 6].

В таких системах большую роль играет межмолекулярное взаимодействие компонентов, а также взаимодействие компонентов с подложкой. Эти вза-

имодействия определяют как электронное и геометрическое строение молекул, так и их пространственную ориентацию относительно подложки. Это приводит к отличию в равновесных относительных концентрациях молекулярных компонентов слоев и растворов и в закономерностях перестройки их структуры.

В нашей работе исследованы термостимулированные обратимые перестройки структуры молекулярных компонентов слоев ПК и связанные с этим изменения оптических и поляризационных свойств. Изучены незамещенные в полиметиновой цепи симметричные дикарбоцианиновые соединения, отличающиеся химическим строением и электронодонорностью гетероциклических концевых групп (КГ).

Как известно, мономеры дикарбоцианиновых ПК способны существовать в нескольких стереоизомерных формах, возникающих при повороте фрагмента молекулы вокруг разных (α , β , γ) C–C-связей цепи. Полиметиновые молекулы способны создавать димеры и более сложные ассоциаты, например *J*-агрегаты. Относительные концентрации этих форм определяются свободными энергиями их основных состояний (S_0) и температурой. При комнатной температуре большая часть молекул симметричных ПК в растворе (не менее 90%) имеет конфигурацию all-trans-мономера.

Результаты исследований

Основные исследования выполнены на двух соединениях: 1,3,3,1',3',3'-гексаметил-4,5,4',5'-дibenзоиндикарбоцианин перхлорат (ПК1) и 3,3'-ди-

этил-тиадикарбоцианин йодид (ПК2). Наибольший линейный размер таких молекул порядка 1,5 нм, поверхностная концентрация монослоя мономерных молекул ПК1 примерно $2,9 \times 10^{13}$ мономеров/см².

Слои наносились из растворов в этиловом спирте или ацетоне. Использовались два метода: нанесение на вращающуюся подложку при комнатной температуре (метод “spin coating”) и высаживание на неподвижную подложку при температуре, близкой к температуре кипения растворителя.

При нанесении толстых покрытий первым методом (несколько десятков условных монослоев, оптическая плотность в максимуме длинноволновой полосы поглощения до 0,08) в слоях присутствуют два типа мономерных молекул – all-trans-изомер F_1 и β -cis-изомер F_2 и два ассоциата – димер F_d и J -агрегат F_J . С увеличением толщины слоя растет концентрация ассоциированных форм. При второй методике возможно получение толстых слоев с максимальной оптической плотностью до 0,5, содержащих преимущественно только мономерные формы: β -cis-изомер и all-trans-изомер (рис. 1).

На примере стекла К8, плавленого кварца КВ и стекла с серебряным покрытием изучено влияние материала подложки на компонентный состав и оптические свойства молекулярных слоев ПК. Исследования показали, что относительные концентрации разных молекулярных компонентов сравнительно мало меняются при изменении типа подложки.

Нагрев образца от начальной температуры $T_n = 20$ °С до температур 40–100 °С приводит как к необратимым, так и к обратимым изменениям относительной концентрации компонентов слоя и спектра длинноволновой полосы поглощения. В исследованном диапазоне температур обратимые изменения слоя были существенно больше необратимых. Характер перестройки слоя зависит от строения КГ молекул и от метода его нанесения.

В слоях, нанесенных методом “spin coating” и содержащих мономерные и ассоциированные формы, нагрев вызывал обратимую перестройку димеров как в мономеры F_1 и F_2 , так и в J -агрегаты, а также перестройку β -cis-изомеров в all-trans-изомеры (рис. 2). Во время остывания нагретого слоя ПК1 от 93 до 25 °С ($\Delta t = 75$ мин) взаимная перестройка компонентов продолжалась – общее число мономеров росло, причем скорость роста концентрации F_1 была выше, чем у F_2 . Восстановление исходных соотношений концентраций компонентов в остывшем до 22 °С слое начиналось только при $\Delta t \approx 160$ мин.

В слоях ПК1, нанесенных выпариванием, взаимная перестройка также затрагивает четыре молекулярные формы. При этом димеры и J -агрегаты преобразуются в обе мономерные формы, а β -cis-изомер – в all-trans-изомер. Изменение плотности поглощения all-trans-изомера для этого соединения мало: $(\Delta D/D)/\Delta T \approx 0,1$ %/град.

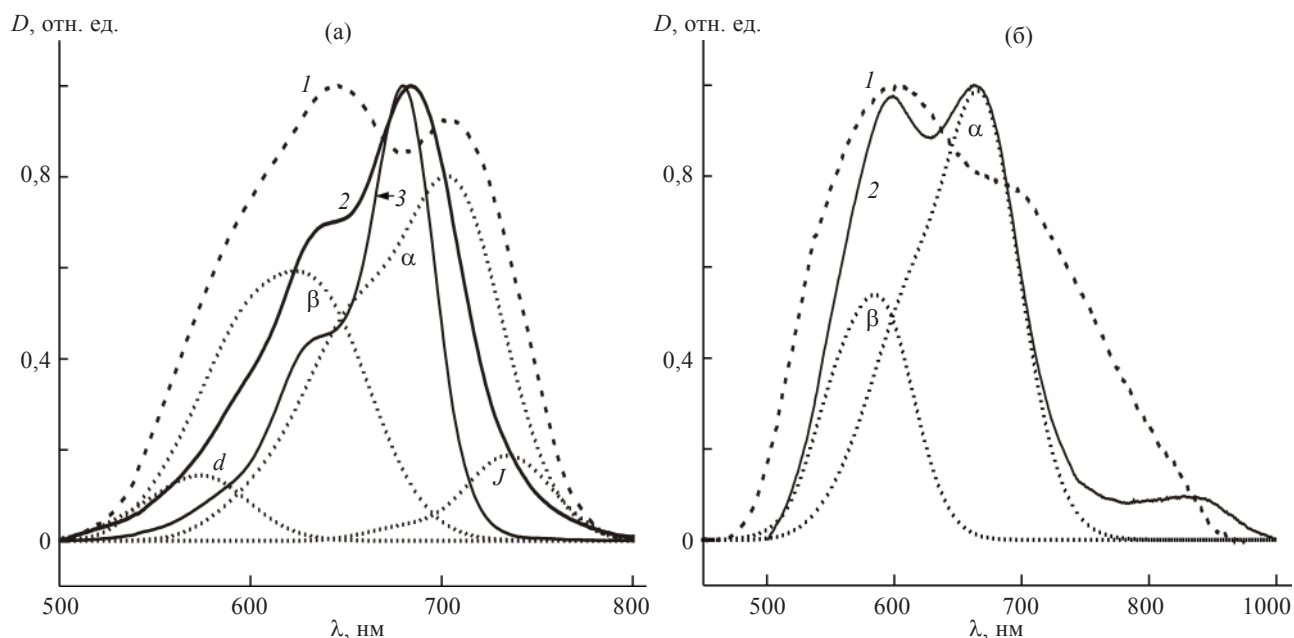


Рис. 1. Нормированные спектры поглощения слоев, нанесенных методом “spin coating” (1) и методом выпаривания (2). 3 – спектр поглощения раствора ПК1 в этиловом спирте. а – слои ПК1, б – слои ПК2. Пунктиром показано разделение спектра (1) ПК1 и спектра (2) ПК2 на компоненты: all-trans-изомер (α), β -cis-изомер (β), димер (d) и J -агрегат (J).

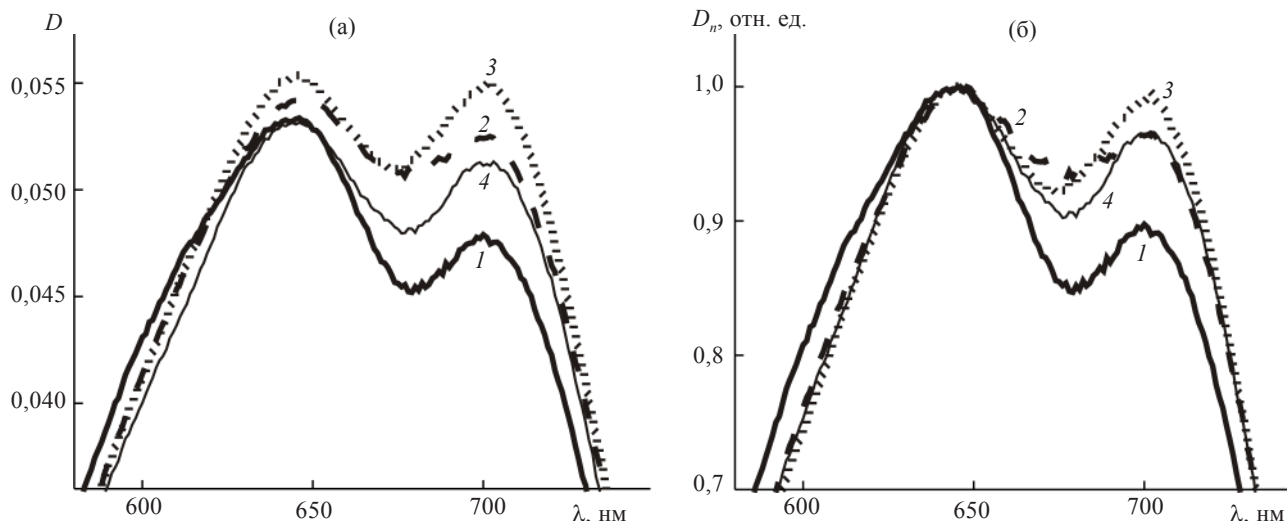


Рис. 2. Влияние нагрева на спектры поглощения слоя ПК1, нанесенного методом “spin coating”. а – абсолютные значения оптической плотности D , б – нормированные спектры D_n . 1 – до нагрева при $T_n = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2–4 – через интервал Δt после окончания нагрева. 2 – $T = 93\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta t = 2$ мин; 3 – $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 75 мин; 4 – $22\text{ }^{\circ}\text{C}$, 160 мин.

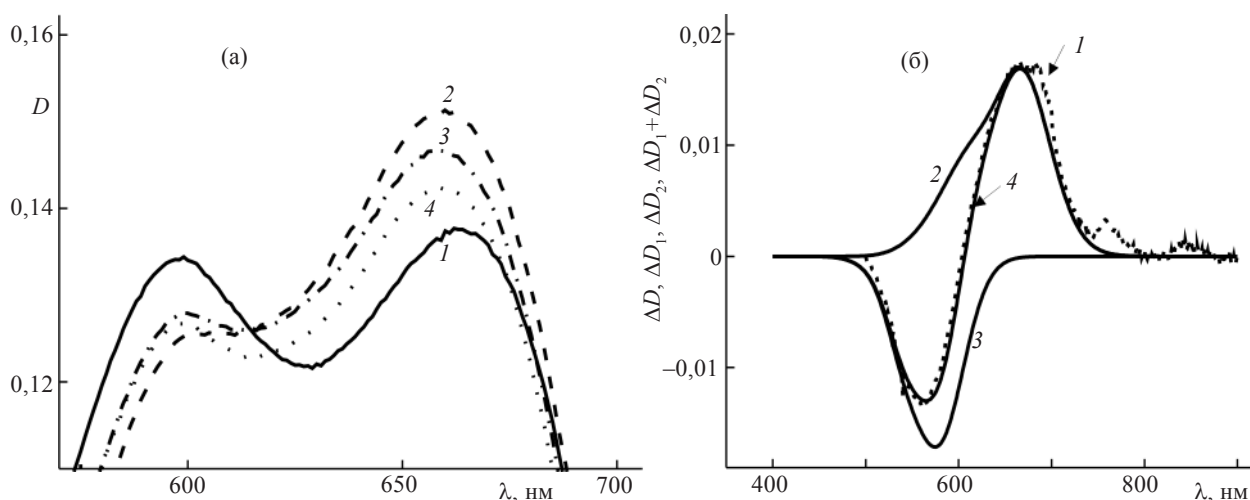


Рис. 3. а – температурные изменения спектра поглощения слоя ПК2, полученного методом выпаривания. 1 – исходный слой при $T_n = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 – нагрев до $46\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 – остывание слоя до $37\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta t = 20$ мин; 4 – остывание до $33\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta t = 36$ мин. б – спектры разностей оптических плотностей слоя, нагретого от 22 до $46\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta D = D(46) - D(22) - I$; разностей плотности all-trans-изомера ΔD_1 – 2 и β -cis-изомера ΔD_2 – 3, спектр $\Delta D_1 + \Delta D_2$ – 4.

В слоях ПК2, нанесенных второй методикой и содержащих преимущественно две мономерные формы, обнаружена термически стимулированная обратимая перестройка β -cis-изомера в all-trans-изомер (рис. 3). Изменение плотности поглощения в максимуме all-trans-изомера $(\Delta D/D)\Delta T = 0,5\%/ \text{град}$. Остывание слоя от 46 до $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ сопровождается восстановлением исходной концентрации компонентов. Для диапазона $46\text{--}22\text{ }^{\circ}\text{C}$ уменьшение плотности поглощения в максимуме all-trans-изомера линейно зависит от изменения температуры слоя (рис. 4).

Скорости релаксации обратимых изменений оптической плотности слоя $(dD/\Delta D)/dt$, где $dD = \Delta D - \Delta D(t)$, зависят от его состава, методики нанесения и от строения молекулы. Для слоев ПК1, содержа-

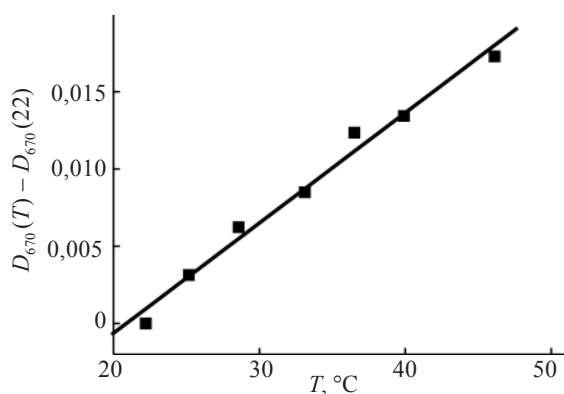


Рис. 4. Зависимость изменения оптической плотности слоя ПК2, нанесенного методом выпаривания, в максимуме спектра all-trans-изомера от температуры. $T_n = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$. $\lambda = 670\text{ нм}$. $D(T_n) = 0,146$.

щих как мономерные, так и ассоциированные формы (первая методика нанесения), скорости таких релаксаций (примерно 0,07%/мин) были заметно ниже скорости изменения температуры подложки. Скорости взаимной перестройки мономерных форм в слоях, нанесенных выпариванием, выше, чем в слоях, нанесенных методикой “spin coating”. Например, скорость релаксации нестационарной величины оптической плотности мономерных компонентов слоев ПК2 ($(dD/\Delta D)/dt \gg 3\%/мин$) существенно больше скорости изменения температуры подложки. Вероятнее всего, такое отличие связано с разными скоростями перестройки ассоциированных и мономерных форм и с разной относительной концентрацией этих форм в слое.

Обсуждение результатов и выводы

Сопоставление результатов, полученных при температурных исследованиях молекулярных слоев и растворов [7], показывает, что изменения температуры приводят к изменению изомерного состава слоев. Относительные температурные изменения компонентных составов и плотностей поглощения раствора ПК2 в этиловом спирте и молекулярного слоя ПК2, нанесенного второй методикой, близки. В то же время кинетики процессов перестройки изомерного состава слоя и раствора отличаются очень сильно – перестройки слоев проходят существенно медленнее. Такое отличие можно объяснить двумя причинами. Во-первых, существенным увеличением энергии активации изомеризации в слое за счет увеличения жесткости окружающей среды в слое по сравнению с раствором. Во-вторых, уменьшением предэкспоненциального частотного фактора k_{0i} в соотношении Аррениуса для константы скорости изомеризации ($k_i = k_{0i} \exp(-E_a/kT)$) вследствие существенного нарушения симметрии внутримолекулярного распределения электронной плотности под действием асимметрии взаимодействия молекулы с подложкой. Исследования необратимых перестроек слоев ПК1, нанесенных методом “spin coating”, показали, что энергия активации термической изомеризации слоев превышает энергию акти-

вации растворов приблизительно на 8 ккал/М, а значение k_{0i} слоя меньше примерно в 10^3 раз [8]. Можно предположить, что отличие кинетических параметров для молекул ПК1 и ПК2 с концевыми группами, отличающимися значением электронодонорности, и влияние на кинетику методов нанесения слоя вызваны в первую очередь разной степенью нарушения симметрии внутримолекулярного распределения электронной плотности молекул ПК в слое.

Проведенные исследования дают основание считать, что термостимулированные процессы изменения оптических свойств полиметиновых растворов и слоев можно использовать для регистрации распределения температуры в разных точках образца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грибов Л.А. Молекулы как информационные приемно-преобразующие системы // Вестник РАН. 2002. Т. 72. № 5. С. 611–617.
2. Кузьмин В.А. Фотохимия полиметиновых красителей // Успехи научн. фотогр. 1984. Т. 22. № 2. С. 90–102.
3. Mishra A., Behera R.K., Behera P.K., Mishra B.K., Behera G.B. Cyanines during the 1990s: A Review // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 1973–2011.
4. Wright J.D. Molecular Crystals. Cambridge: Cambridge University Press, 1995. 221 p.
5. Wang Yang, Gu Donong, Gan Fuxi. Optical recording properties of a novel subphthalocyanine thin film // Phys. Stat. Sol. A. 2001. V. 186. № 1. P. 71–77.
6. Kravets V.G., Vinnichenko K.L., Prygun O.V. Characterization and optical properties of organic dye films as recording media // Semiconduct. Phys., Quant. Electr. Optoelectronics. 2000. V. 3. № 4. P. 520–522.
7. Бонч-Бруевич А.М., Разумова Т.К., Тарновский А.Н., Тиболов А.С. Исследования влияния температуры на стереоизомеризационные изменения оптических свойств растворов полиметиновых красителей // Оптический журнал. 2006. Т. 73. № 6. С. 39–44.
8. Калитеевская Е.Н., Крутякова В.П., Разумова Т.К. Изменения конформационного состава и пространственной ориентации молекулярных компонентов слоя дикарбоцианинового красителя в результате нагрева // Опт. и спектр. 2006. Т. 100. № 2. С. 337–344.