

ФОТОСТИМУЛИРОВАННАЯ МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛЯРНОГО СЛОЯ ПОЛИМЕТИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ

© 2014 г. А. А. Старовойтов, канд. физ.-мат. наук; Т. К. Разумова, доктор физ.-мат. наук;
Е. Н. Калитеевская, канд. физ.-мат. наук; В. П. Крутякова, канд. физ.-мат. наук

Университет ИТМО, Санкт-Петербург

E-mail: anton.starovoytov@gmail.com

В работе исследована модификация структуры молекулярного слоя полиметинового красителя под действием лазерного излучения. Резонансное возбуждение *all-trans*-изомера приводит к необратимому изменению пространственной ориентации и относительных концентраций всех изомерных и агрегированных форм молекул, присутствующих в составе слоя. Влияние суммарной плотности энергии возбуждения на изменение ориентации и относительных концентраций форм зависит от режима генерации и плотности энергии в одиночном импульсе, от концентрации *all-trans*-изомера, определяющей количество поглощенной энергии в каждом импульсе, и от суммарной концентрации молекул в составе всех форм, влияющей на температуру нагрева. Предложена модель фотостимулированной модификации структуры слоя полиметинового красителя.

Ключевые слова: спектроскопия, лазер, молекулярный слой, тонкая пленка, димер, J-агрегат.

Коды OCIS: 300.6390.

Поступила в редакцию 09.12.2013.

Введение

Полиметиновые (цианиновые) красители (ПК) являются уникальными преобразователями света оптического диапазона [1]. В ходе долгой истории исследования ПК в растворах [2] было установлено, что они способны сенсibilизировать и десенсibilизировать различные фото-процессы, усиливать и ослаблять излучение, изменять его длину волны. Благодаря этим свойствам ПК активно используются в современной науке и технике. Для этих целей перспективными являются среды в виде тонких пленок или молекулярных слоев ПК на поверхности.

Тонкие слои ПК позволяют осуществлять запись и считывание информации лазерным излучением в оптических дисках [3] и использовать их в качестве фоточувствительных покрытий в солнечных элементах [4] благодаря интенсивному поглощению света.

Молекулы и агрегаты ПК обладают высокой поляризуемостью, поэтому они могут использоваться как нелинейно-оптические элементы. На основе сухих пленок красителей созданы оп-

тические переключатели с субпикосекундными временами отклика [5]. В качестве других областей применения в области оптоэлектроники можно назвать органические светодиоды OLED и полевые транзисторы [6]. В работе [3] была показана возможность лазерной генерации в тонких пленках, содержащих J-агрегаты.

Большое внимание уделяется исследованиям структурных изменений ПК под действием оптического излучения, так как стереоизомеризация играет важную роль в процессах внутримолекулярного переноса энергии оптического возбуждения [7], влияет на эффективность активных сред лазеров и затворов для модуляции добротности и синхронизации мод, созданных на основе тонких пленок [3].

Таким образом, можно резюмировать, что исследования оптических свойств тонких пленок и молекулярных слоев полиметиновых красителей и фотостимулированного изменения этих свойств важны как с точки зрения понимания механизмов этих процессов, так и для прогнозирования оптических свойств слоев и пленок, используемых в различных областях науки и техники.

Объекты и методы исследования

В качестве исследованного красителя был выбран незамещенный в цепи симметричный ПК катионного типа (1,3,3,1',3',3'-гексаметил-4,5,4',5'-добензоиндадикарбоцианин перхлорат, рис. 1), синтезированный в КАЗНИИХИМ-ФОТОПРОЕКТ. Слои наносились из этанольного раствора красителя на вращающуюся стеклянную подложку методом spin-coating, обеспечивающим круговую симметрию пространственного распределения молекул относительно нормали к поверхности подложки.

Как известно, поглощение симметричного ПК (СПК) в полярном растворителе определяется преимущественно *all-trans*-конфигурацией молекулы, которая соответствует симметричному распределению электронной плотности в молекуле и выравниванию связей в цепи сопряжения [1]. В растворах несимметричных красителей (НПК) с отличающимися концевыми группами, помимо этой формы, присутствуют два *cis*-изомера, длинноволновые полосы

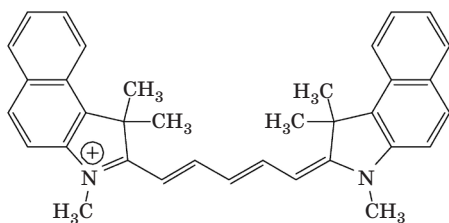
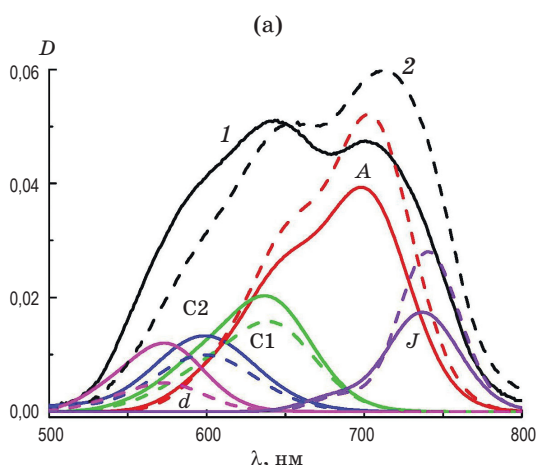


Рис. 1. Строение катиона исследуемого полиметинового красителя.



поглощения которых смещены в коротковолновую сторону относительно перехода $S_0 \rightarrow S_1$ *all-trans*-изомера. В результате поворота фрагмента молекулы относительно крайних связей цепи сопряжения из *all-trans*-формы образуются *cis*-изомеры. Относительные концентрации *cis*-форм зависят от степени электронной асимметрии молекулы НПК [8].

В спектрах слоев СПК и НПК присутствует несколько полос поглощения, количество и относительные плотности которых зависят от толщины слоя [9]. Максимум поглощения формы A в спектре слоя исследуемого СПК (рис. 2) близок к максимуму перехода $S_0 \rightarrow S_1$ для *all-trans*-изомера в этиловом спирте. Поэтому полоса A соотнесена с поглощением *all-trans*-изомера. Гауссовы контуры этого стереоизомера в слое шире, чем в растворе, вероятно, вследствие неоднородного уширения. Коротковолновые полосы (C1, C2) связаны с образованием *cis*-изомеров различных конфигураций. Изменение толщины слоя (поверхностной концентрации молекул) ведет к изменению спектра поглощения слоя – в тонких слоях относительная плотность коротковолновых полос заметно выше. Увеличение толщины слоя приводит к уменьшению относительных концентраций *cis*-изомеров и повышению концентрации *all-trans*-изомеров. Дальнейшее повышение толщины слоя приводит к образованию агрегированных форм – коротковолновых димеров (d), а затем и J-агрегатов (J).

Для ПК дипольный момент длинноволнового перехода $S_0 \rightarrow S_1$ направлен вдоль цепи со-

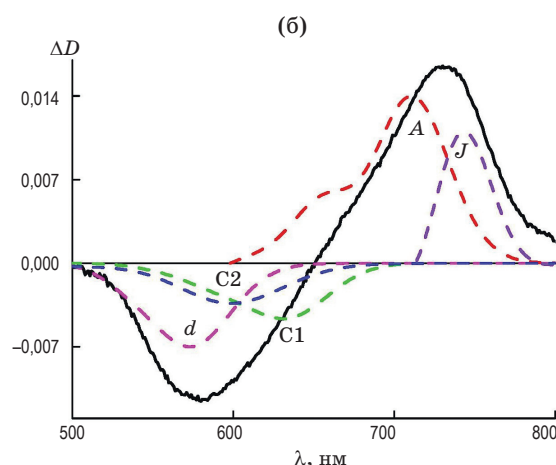


Рис. 2. а – спектры поглощения слоя ПК (1 и 2) и их разделение на спектры отдельных молекулярных форм до (сплошные линии) и после (штриховые линии) облучения моноимпульсами рубинового лазера с $E_s = 19$ мДж/см²; б – спектр изменения плотности поглощения слоя ПК (сплошная линия) в результате облучения и его разделение на спектры отдельных молекулярных форм (штриховые линии).

пряжения ($=\text{CH-}$)₅, соединяющей атомы азота гетероциклических концевых групп молекулы. Молекулярную ориентацию (угол направления дипольного момента θ относительно нормали к подложке) можно определять методом линейного дихроизма [10]. Для этого измеряются спектры поглощения при наклонном зондировании линейно поляризованным излучением (угол наклона луча относительно нормали $\alpha = 30; 45; 52,5$ и 60 градусов). На основе этих спектров, измеренных при вертикальной и горизонтальной ориентации вектора электрической напряженности, рассчитывался спектр дихроичного отношения $R = D_v/D_h$. Углы ориентации θ , оцененные по величинам R для всех углов α , усреднялись. Спектры поглощения слоев полиметиновых красителей определялись по спектрам экстинкции образца и подложки. Спектры экстинкции измерялись в диапазоне 300–1100 нм с шагом 1 нм на спектрофотометре СФ-56 с двойным монохроматором (ОКБ “Спектр” — ЛОМО).

Спектры поглощения слоев ПК разделялись на спектры отдельных молекулярных форм. Спектр $S_0 \rightarrow S_1$ каждой формы был представлен в виде суммы трех гауссовых функций, описывающих переходы между основным электронным состоянием и колебательными подуровнями первого возбужденного состояния. Выделение спектров отдельных форм выполнено по результатам сопоставления спектров слоев, имеющих различные поверхностные концентрации молекул и отличающихся концентрацией отдельных молекулярных форм. Заключение о строении этих форм было сделано по результатам исследования слоев ПК, отличающихся строением концевых групп [11] и заместителями в цепи сопряжения [12], а также на основе расчетов систем термов различных стереоизомеров исследуемого красителя.

Суммарная поверхностная концентрация мономерных молекул в составе всех форм ($N_m = \sum N_i$) определялась из экспериментов по смыванию слоев с мерной площади подложки в мерные объемы растворителя. Концентрации мономеров в составе отдельных форм (N_i) оценивались по площадям спектров оптической плотности поглощения ($S_i = \int D_i dv$) с учетом угла ориентации θ_i : $N_i = \frac{k_i S_i}{\sin^2 \theta_i}$. Коэффициенты k_i определялись из экспериментов по смыванию слоев разной толщины с различными соотношениями концентраций молекуляр-

ных компонентов разного строения. Образцы облучались рубиновым лазером ($\lambda = 694$ нм) в режиме модуляции добротности (длительность импульса приблизительно 20 нс) и в режиме свободной генерации (длительность цуга импульсов приблизительно 1,5 мс), а также моноимпульсным лазером на растворе красителя ($\lambda = 727$ нм, спектральная ширина 10 нм, длительность импульса приблизительно 20 нс). Плотность энергии на образце E_s варьировалась от 4 до 100 мДж/см².

Результаты исследования

Под действием фотовозбуждения форма спектров слоев необратимо меняется вследствие изменения относительных концентраций отдельных молекулярных форм (рис. 2а). Фотовозбуждение ведет к падению относительных концентраций *cis*-изомеров и димеров и к увеличению доли *all-trans*-изомеров и *J*-агрегатов (рис. 2б). При низких значениях плотности энергии в одиночном импульсе E_s зависимости относительных концентраций молекулярных форм от суммарной плотности энергии возбуждения (полной экспозиции, ΣE) выходят на режим насыщения. При больших значениях E_s относительные концентрации возбуждаемых форм сначала увеличиваются, а затем уменьшаются с возрастанием ΣE . Очевидно, что наблюдаемая зависимость связана с деструкцией возбуждаемых форм.

Облучение слоев импульсами с $\lambda = 694$ нм (преимущественное возбуждение *all-trans*-изомера) приводит к изменению углов пространственной ориентации всех компонентов. При плотности энергии $E_s \geq 10$ мДж/см² углы стереоизомеров ($\theta_A, \theta_{C1}, \theta_{C2}$) и *J*-агрегатов (θ_J) увеличиваются, а угол димеров (θ_D) уменьшается. Зависимости θ_i от ΣE имеют насыщающийся характер (рис. 3а). Предельно достижимые величины углов ориентации в области насыщения ($\theta_{i \text{ sat}}$) и величины ΣE_{sat} , соответствующие выходу на насыщение, зависят от энергии импульса E_s и от отношения плотности поглощения на длине волны возбуждения (D_{694} или D_{727}) к суммарной поверхностной концентрации молекул (N_m), определяющей температуру нагрева слоя в ходе поглощения энергии возбуждения (рис. 3б). При плотности энергии $E_s \leq 5$ мДж/см² изменения относительных углов ориентации для всех форм очень малы (рис. 4). Лазерные импульсы с $\lambda = 727$ нм

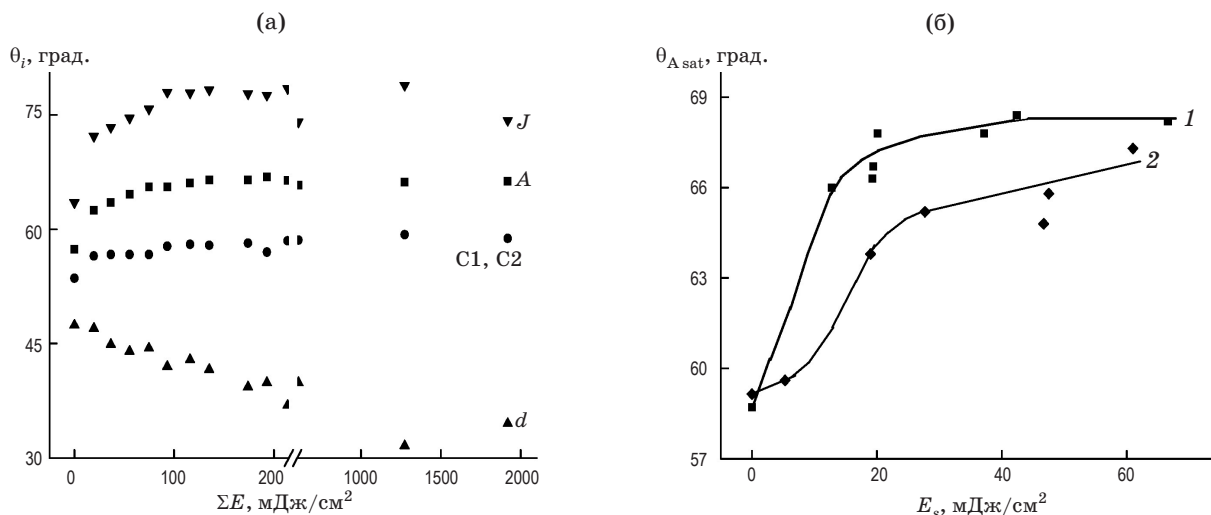


Рис. 3. а – зависимость углов ориентации молекулярных форм слоя от суммарной плотности энергии облучения моноимпульсами рубинового лазера с $E_s = 19$ мДж/см²; б – зависимость предельно достижимых углов ориентации *all-trans*-изомера от плотности энергии моноимпульса E_s , $D_{694} / N_m \times 10^{17} = 5.45 \pm 0.5$ см²/молек – 1 и 3.91 ± 0.6 см²/молек – 2.

возбуждают *J*-агрегат в стоксовой области, а *all-trans*-изомер – в антистоксовой, однако значительных изменений характера модификации слоя не наблюдается. Меняются только количественные соотношения между E_s и $\theta_{i \text{ sat}}$. При отношении $D_{694} / N_m \times 10^{17} = 4.3$ см²/молек изменений углов ориентации *cis*-изомеров и димеров не наблюдалось при возбуждении с $E_s < 30$ мДж/см². При $E_s = 100$ мДж/см² изменялись все углы, однако значение $\theta_{A \text{ sat}} = 65.5^\circ$ было значительно ниже, чем предельно достижимый угол ориентации *all-trans*-изомера при возбуждении на $\lambda = 694$ нм.

Результаты изменения углов ориентации ($\Delta\theta_i$) при возбуждении на разных длинах волн и с разной плотностью энергии в моноимпульсе представлены в таблице. Видно, что при близких значениях $\Delta\theta_i$ количество поглощенной энергии ($E_{s \text{ ab}}$) и отношение $E_{s \text{ ab}} / N_m$ для разных длин волн возбуждения сильно различаются (см. позиции 2 и 5 в таблице).

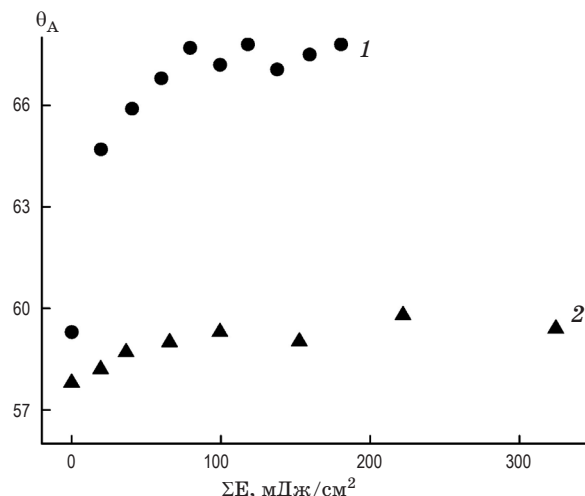


Рис. 4. Зависимость углов ориентации *all-trans*-формы молекул в слое от суммарной плотности энергии облучения ΣE . Плотности энергии в моноимпульсе $E_s = 20$ мДж/см² – 1 и $E_s = 5$ мДж/см² – 2.

Влияние условий фотовозбуждения в режиме модуляции добротности на изменения ориентации углов молекулярных форм

№ позиции	λ , нм	E_s	$E_{s \text{ ab}}$	$E_{s \text{ ab}} / N_m \times 10^{-14}$, мДж/мол	$\Delta\theta_A$	$\Delta\theta_C$	$\Delta\theta_d$	$\Delta\theta_J$
		мДж/см ²			град.			
1	694	19	0.97	0.23	3.9	0	0	5.1
2	694	30	1.28	0.33	7.5	2.9	-5.1	10.4
3	694	42	1.98	0.53	8.8	8.8	-7.1	11.7
4	727	30	2.16	0.28	6.7	0	0	7
5	727	100	7.76	0.87	7.2	2.9	-5.5	7

В случае возбуждения преимущественно *all-trans*-изомера на $\lambda = 694$ нм значение $E_{s\ ab}$ в 6.1 раза меньше чем при возбуждении *J*-агрегата на 727 нм, а отношение $E_{s\ ab} / N_m$ меньше в 2.6 раза.

Как было отмечено в работе [9], различные ориентации молекулярных форм отвечают определенному компонентному составу молекулярного слоя. Фотоиндуцированная переориентация приводит к изменениям степени взаимодействия компонентов слоя с подложкой и окружением и симметрии внутримолекулярного распределения электронной плотности. Изменение симметрии вызывает изменение энергии основных состояний молекулярных форм и самоорганизацию нового равновесного компонентного состава слоя за счет взаимной модификации различных молекулярных форм (уменьшение относительной концентрации *cis*-изомеров и димеров и увеличение числа *all-trans*-изомеров и *J*-агрегатов).

Модель

В работе [13] предложена модель переориентации компонентов слоя исследованного красителя, связывающая переориентацию с типичным для ПК механизмом фото- и термостереоизомеризации. Полученные данные исследований подтверждают эту модель (рис. 5). Изменение ориентации димеров и *cis*-изомеров, не поглощающих возбуждающее излучение, и повышение вероятности переориентации при увеличении отношения D_{694}/N_m говорят о том, что процесс связан с нагревом слоя. Наблюдае-

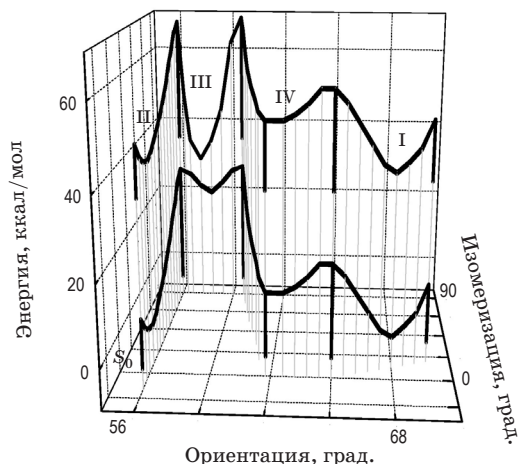


Рис. 5. Модель стереоизомеризации и пространственной переориентации *all-trans*-изомера.

мая переориентация молекулярных форм происходит эффективнее в случае возбуждения *all-trans*-изомера на длине волны $\lambda = 694$ нм. Это показывает, что первоначальным этапом этого процесса служит фото- и термостереоизомеризация *all-trans*-изомера. Первым шагом перестройки является поворот одного из двух симметричных относительно центра цепи сопряжения фрагментов молекулы (Φ_1 , Φ_2) на 90° вокруг центральной (третьей) связи цепи (состояние III). Разница между механизмами термо- и фотопереориентации заключается только в том, что первый происходит в основном состоянии S_0 (термостереоизомеризация: $\Pi_{S_0} \rightarrow \text{III}_{S_0}$), а второй – в возбужденном S_1 (фотостереоизомеризация: $\Pi_{S_0} \rightarrow \Pi_{S_1} \rightarrow \text{III}_{S_1} \rightarrow \text{III}_{S_0}$). После фотостимулированного поворота Φ_1 на 90° следует релаксация $S_1 \rightarrow S_0$, что переводит молекулу в основное состояние конфигурации III, где находились все термовозбужденные молекулы. Дальнейшие этапы фото- и термопереориентации идентичны – либо молекула может вернуться в исходное состояние Π_{S_0} (ориентация не меняется), либо происходит поворот второго фрагмента Φ_2 , приводящий к пространственной переориентации молекулы ($\text{III}_{S_0} \rightarrow \text{IV}_{S_0}$). Последующая перестройка окружения ($\text{IV}_{S_0} \rightarrow \text{I}_{S_0}$) приводит молекулу слоя в конечное стабильное состояние I_{S_0} с измененной пространственной ориентацией. Разница для указанных механизмов заключается в величинах барьеров стереоизомеризации и частотных факторах в состояниях S_1 и S_0 , а также в температуре слоя, которая определяет возможность стереоизомеризации и выхода молекулы из промежуточной конфигурации III в первоначальное состояние II или в переориентированное I.

Подтверждение модели

Ранее мы показали [13], что величина и темп изменения углов ориентации молекул в слое по мере увеличения суммарной энергии возбуждения ΣE зависят не только от плотности энергии в импульсе E_s , но и от режима генерации лазерного излучения. Для оценки степени достоверности предложенной модели были проведены численные расчеты изменений углов ориентации *all-trans*-изомера θ_A для разных режимов возбуждения на длине волны 694 нм: модуляция добротности с $E_s = 42$ мДж/см² и свободная генерация с $E_s = 4$ мДж/см². Оценка θ_A

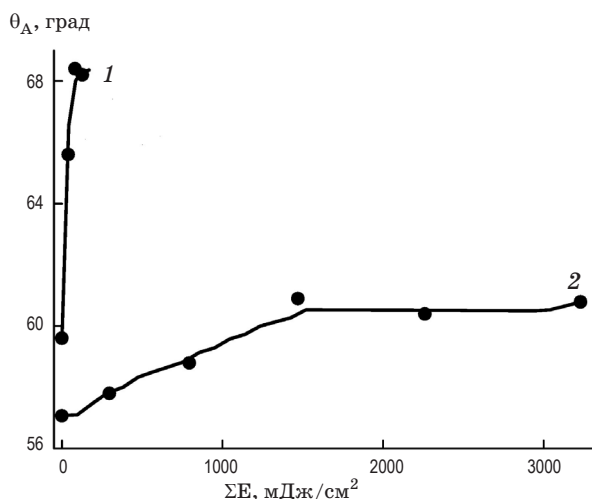


Рис. 6. Экспериментальная (точки) и рассчитанная (сплошная линия) зависимости угла ориентации *all-trans*-изомера от суммарной плотности энергии излучения рубинового лазера. 1 – режим модуляции добротности, 2 – режим свободной генерации.

в рамках предложенной модели проводилась по расчету населенностей состояний II и I и по значениям предельных углов θ_A в этих состояниях (56° и 68°). В процессе расчета импульс излучения треугольной формы делился на 500 шагов. Рассчитывались изменение температуры слоя по мере воздействия импульса и изменение населенности состояний. В расчете учитывались молекулярная теплоемкость компонентов и теплопроводность слоя, а также изменение коэффициента поглощения возбуждающего излучения в результате взаимного преобразования компонентов слоя. Энергия активации и частотные факторы (ρ_0) термо- и фотостереоизомеризации молекулы *all-trans*-изомера и влияние окружения определялись по результатам исследования фото- и термоизомеризации растворов ПК и по данным исследований обратимой термомодификации слоев [14]. Расчеты показали, что результаты оценки из-

менения населенностей энергетических состояний очень сильно зависят от теплопроводности слоя. Частотные факторы для механизма преодоления барьеров перестройки компонентов слоя близки к значениям ρ_0 для стереоизомеризации этанольных растворов НПК, что свидетельствует об асимметрии распределения электронной плотности в компонентах молекулярного слоя СПК. Энергии активации изомеризации II \rightarrow III в слое заметно выше, чем в растворах СПК и НПК, что объясняется большими затруднениями для молекулярных поворотов фрагментов в слое. На рис. 6 представлены экспериментальные данные для изменения ориентации *all-trans*-изомера слоя при двух режимах возбуждения и результаты расчета. Видно, что предложенная модель достаточно хорошо описывает экспериментальные результаты.

Заключение

Предложена модель фотостимулированной модификации структуры слоев полиметиновых красителей, которая включает

- фото- и термостереоизомеризацию *all-trans*-изомера;
- пространственную переориентацию молекулярных форм, которая сказывается на внутримолекулярной симметрии;
- деструкцию и взаимную модификацию изомерных и агрегированных форм молекул.

Влияние этих механизмов на концентрацию изомеров зависит от температуры нагрева слоя. Эта температура ответственна за относительные вероятности фото- и термостереоизомеризации, передачу энергии возбуждения в системе энергетических уровней стереоизомеров, что также сказывается на выходе фотостереоизомеризации.

Работа выполнена при государственной финансовой поддержке ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 074-U01).

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. Киев: Наукова думка, 1991. 232 с.
2. Mishra A., Behera R.K., Behera P.K., Mishra B.K., Behera G.B. Cyanines during the 1990s: A Review // Chemical Reviews. 2000. V. 100. № 6. P. 1973–2012.
3. Шелковников В.В. Плеханов А.И., Орлова Н.А. Нанометровые пленки полиметиновых красителей в оптической памяти и нелинейной оптике // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 9-10. С. 36–57.

4. *Kang H., Yuan Y., Sun Z., Wang Z.* Nonlinear optical properties of a self-organized dye thin film // *Chinese optics letters*. 2007. V. 5. № 7. P. 428–431.
5. *Heilemann M., Margeat E., Kasper R., Sauer M., Tinnefeld P.* Carbocyanine Dyes as Efficient Reversible Single-Molecule Optical Switch // *Journal of the American Chemical Society*. 2005. V. 127. P. 3801–3806.
6. *Newman C.R., Frisbie C.D., da Silva Filho D.A., Bredas J.L., Ewbank P.C., Mann K.R.* Introduction to organic thin film transistors and design of n-channel organic semiconductors // *Chemistry of Materials*. 2004. V. 16. P. 4436–4451.
7. *Разумова Т.К.* Исследования внутримолекулярных процессов, стимулированных интенсивным оптическим излучением // *Оптический журнал*. 2003. Т. 70. № 12. С. 15–19.
8. *Разумова Т.К., Тарновский А.Н., Щелкина Е.П.* Неоднородное уширение спектров поглощения и изомерные превращения в несимметричных дикарбоцианинах: влияние электронодонорности ядер // *Оптика и спектроскопия*. 1992. Т. 72. № 5. С. 1102–1114.
9. *Калитеевская Е.Н., Крутякова В.П., Разумова Т.К., Старовойтов А.А.* Механизмы формирования равновесного компонентного состава молекулярных слоев полиметиновых красителей // *Опт. и спектр.* 2011. Т. 110. № 3. С. 398–405.
10. *Simpson G.J., Rowlen K.L.* Molecular orientation at surfaces: surface roughness contributions to measurements based on linear dichroism // *Journal of Physical Chemistry B*. 1999. V. 103. P. 3800–3811.
11. *Starovoytov A., Kaliteevskaya E., Krutyakova V., Razumova T.* Influence of Molecule-Substrate Interaction on Component Composition of Cyanine Thin Films // *IEEE-NANO 2013 Proceeding*. 2013. P. 1081–1084.
12. *Starovoytov A., Kaliteevskaya E., Krutyakova V., Razumova T.* Influence of Substituent in Conjugated Chain of Molecules on Nanocomponents Composition of Polymethine Dye Films // *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties*. 2012. V. 1. № 2. P. 02NFC20-1–02NFC20-4.
13. *Kaliteevskaya E.N., Krutyakova V.P., Razumova T.K. and Starovoytov A.A.* Mechanisms of the changes in the conformational composition and spatial reorientation of molecular components of a dicarbocyanine dye layer induced by heating or resonance photoexcitation // *Proc. SPIE*. 2007. V. 6728. P. 67281X-1–67281X-6.
14. *Герасимова С.И., Калитеевская Е.Н., Крутякова В.П., Разумова Т.К.* Исследования термостимулированных обратимых перестроек структуры и оптических параметров молекулярных слоев полиметиновых красителей // *Оптический журнал*. 2008. Т. 75. № 6. С. 9–12.