

ИЗМЕНЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ОРИЕНТАЦИИ КОМПОНЕНТОВ МОЛЕКУЛЯРНОГО СЛОЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2004 г. А. М. Бонч-Бруевич, чл.-корр. РАН; Е. Н. Калитеевская, канд. физ.-мат. наук;
В. П. Крутякова, канд. физ.-мат. наук; Т. К. Разумова, доктор физ.-мат. наук

ГОИ им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург

E-mail: lenakalit@yandex.ru

Исследованы спектральные свойства и пространственная ориентация поглощающих молекулярных компонентов в слоях полиметиновых красителей на стеклянной подложке. В зависимости от толщины слоев наблюдается от одного до четырех компонентов, отличающихся спектрами и углами ориентации. В субмонослоях наблюдается один (первый), а в многослойных покрытиях – два типа углового распределения компонентов (первый и второй). Оптическое возбуждение слоев превращает угловое распределение второго типа в распределение первого типа. Относительный выход этого процесса растет с увеличением плотности энергии в импульсе излучения. Можно предположить, что переориентация связана с увеличением запаса колебательной энергии в поглощающих излучение компонентах и ее передачей непоглощающим компонентам слоя.

Коды OCIS: 240.0310.

Поступила в редакцию 19.11.2003.

В последние годы исследования слоев многоатомных органических соединений вызывают повышенный интерес. В значительной степени это связано с использованием таких сред в устройствах долговременной записи информации [1, 2] и с перспективой их применения в оптоэлектронных устройствах. Молекулярные слои на твердых подложках давно привлекают внимание исследователей, что объясняется особенностью их строения. Тонкие слои (субмоно- и мономолекулярные) можно рассматривать как двумерные системы, для которых характерна асимметрия взаимодействия отдельных компонентов с окружением (подложкой и соседними молекулами). Это делает тонкие молекулярные слои особыми средами, фотофизические и фотохимические свойства которых отличаются от свойств паров, растворов и кристаллов тех же соединений. Близкое взаимное расположение повышает степень ассоциации молекул слоя. Асимметрия взаимодействия с окружением вызывает изменение симметрии внутримолекулярного распределения электронной плотности и в значительной степени определяет пространственную ориентацию компонентов слоя относительно поверхности подложки. Такая асимметрия может привести и к существенному отличию равновесного изомерного состава молекулярного слоя от состава пара или растворов тех же молекул. Увеличение толщины слоя должно вызвать изменение в степени взаимодействия с подложкой для молекул из разных монослоев, что приведет к отличию изомерного состава, числа ассоциированных форм и пространственной ориентации компонентов.

Исследования слоев органических красителей показали, что агрегатный состав слоя и простран-

ственная ориентация его компонентов зависят от концентрации молекул, от качества поверхности подложки и ее заряда [3]. Обнаружено, что облучение гибридных слоев, содержащих цианиновый краситель, приводит к обратимой перестройке пространственной структуры мономеров, образованию агрегатов, изменению электропроводности слоя и его оптических свойств [4]. Ранее мы обнаружили [5], что воздействие лазерного излучения на слои дикарбоцианиновых красителей приводило к частичному преобразованию ассоциированных форм в мономерную.

Целью нашей работы были исследования фото-стимулированных процессов пространственной перестройки компонентов слоя. Основными объектами исследования были молекулярные слои полиметинового красителя 1, 3, 3', 1', 3', 3'-гексаметил-4, 5, 4', 5'-дibenзоиндикарбоцианинперхлорат на стеклянных подложках (крон К8). Исследованы субмоно- и монослои, а также многослойные покрытия (до 30 монослоев). Слои наносились на вращающуюся подложку из растворов в этаноле с концентрацией красителя $1,2 \times 10^{-5}$ – $1,5 \times 10^{-3}$ М/л. Исследования спектров поглощения и спектров анизотропии поглощения проводились с шагом 1 нм на спектрофотометре СФ56. Результаты измерений выводились на ЭВМ. Минимальная измеряемая оптическая плотность слоя – 5×10^{-4} . Для поляризационных исследований использовалась призма Глана (скрещенность в диапазоне 400–1000 нм не менее 1/320).

Углы пространственной ориентации (θ) моментов перехода оценивались по спектрам отношения плотностей поглощения для двух ориентаций вектора E зондирующего излучения (D_z – необыкновенный и D_x – обыкновенный лучи), измеренным при

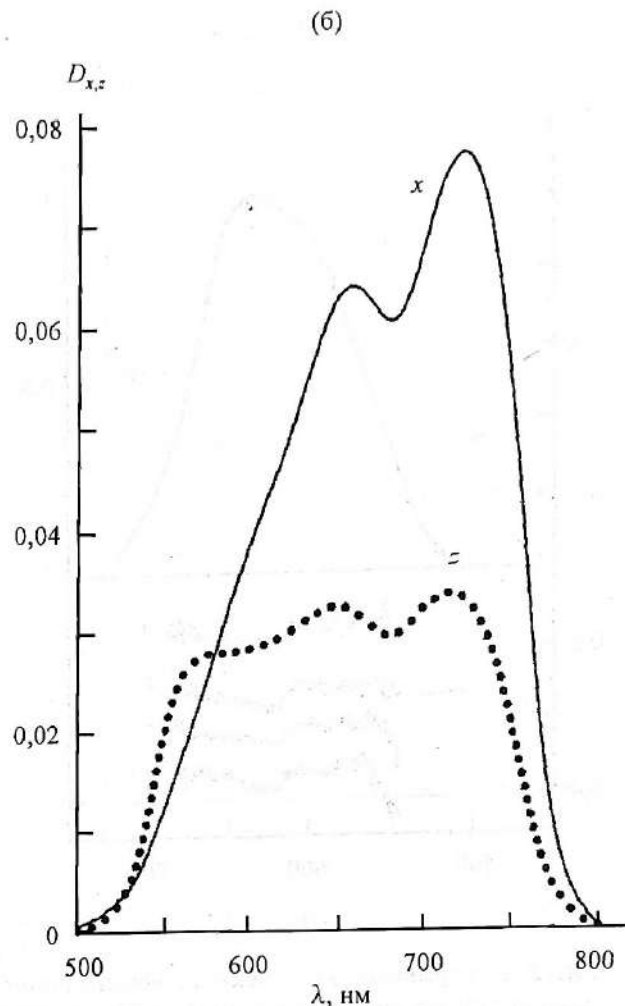
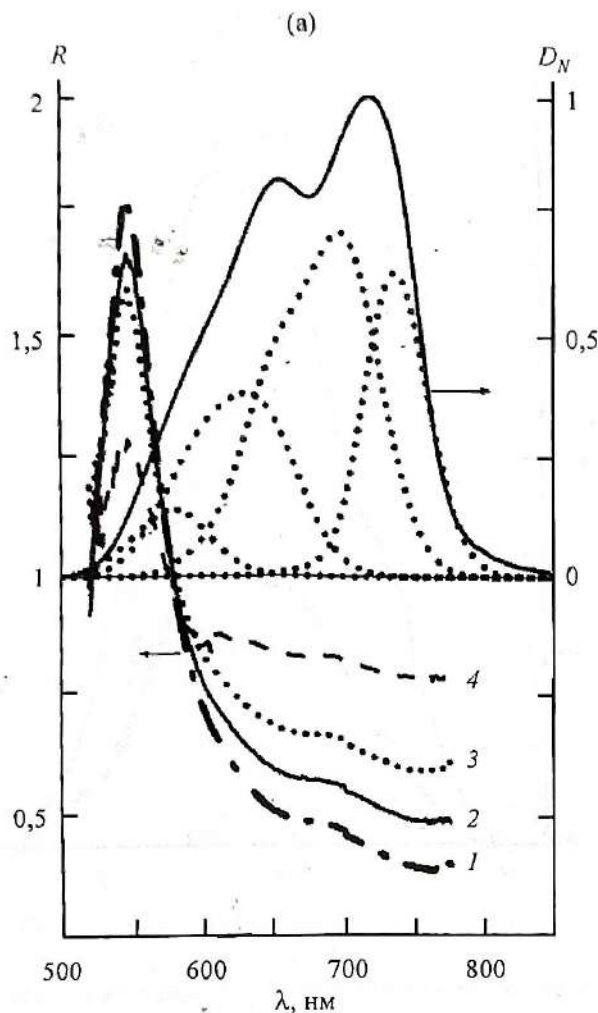


Рис. 1. а – нормированный спектр поглощения молекулярного слоя (первый тип) при нормальном падении зондирующего излучения ($\alpha = 0^\circ$) и его разделение на спектры отдельных компонентов ($\lambda_{F_1}^{\max} > \lambda_{F_2}^{\max} > \lambda_{F_3}^{\max} > \lambda_{F_4}^{\max}$). Спектры отношения оптических плотностей поглощения ($R = D_z/D_x$) при углах падения излучения на образец: $\alpha = 60^\circ$ (1), $52,5^\circ$ (2), 45° (3) и 30° (4). б – спектры оптических плотностей поглощения $D_z(z)$ и $D_x(x)$ при $\alpha = 60^\circ$. Зондирующее излучение распространяется вдоль оси y , ось x лежит в плоскости слоя.

четырёх углах падения ($\alpha = 30^\circ; 45^\circ; 52,5^\circ; 60^\circ$). При выделении спектров поглощения отдельных компонентов использовано предположение о гауссовой форме полос 0–0, 0–1 и 0–2 переходов, а также результаты исследований термо- и фотодеструкции слоев [5]. При исследованиях фотостимулированных процессов источником возбуждающего излучения служил моноимпульсный рубиновый лазер ($\lambda = 694,3$ нм, длительность импульса 17 нс, максимальная плотность энергии на образце $E_s = 0,065$ Дж/см²).

На рис. 1а представлены спектр неполяризованного поглощения слоя (D_s) при нормальном падении ($\alpha = 0^\circ$), результаты разделения D_s на спектры отдельных компонентов и спектры отношения плотностей поглощения ($R = D_z/D_x$) для необыкновенного и обыкновенного лучей при разных углах α . На рис. 1б показаны спектры D_x и D_z при $\alpha = 60^\circ$. Отклонение величины R от значения $\cos^2\alpha$ свидетельствует о наклоне молекул по отношению к плоскости образца. Спектральный ход R указывает на отличия в углах наклона для разных компонентов слоя.

В дальнейшем углом ориентации θ , компонента F_i мы будем называть угол между перпендикуляром к поверхности подложки и дипольным моментом оптического перехода в длинноволновой полосе поглощения F_i . Для всех образцов спектры поглощения D_s , D_z и D_x при нормальном падении зондирующего излучения совпадают. Это говорит об анизотропном распределении проекций моментов перехода на плоскость поверхности подложки.

При оценке углов ориентации θ , использовались величины R в области малого перекрытия спектра поглощения компонента F_i со спектрами других компонентов либо в области перекрытия только двух компонентов. В первом случае использовалось выражение:

$$\cos^2\theta_i = (R_{\lambda} - \cos^2\alpha)/(R_{\lambda} + 2 - 3\cos^2\alpha). \quad (1)$$

В области перекрытия спектров двух компонентов (i и k), для одного из которых (i) угол ориентации известен (θ_i), определение угла второго компонента проводилось согласно выражениям:

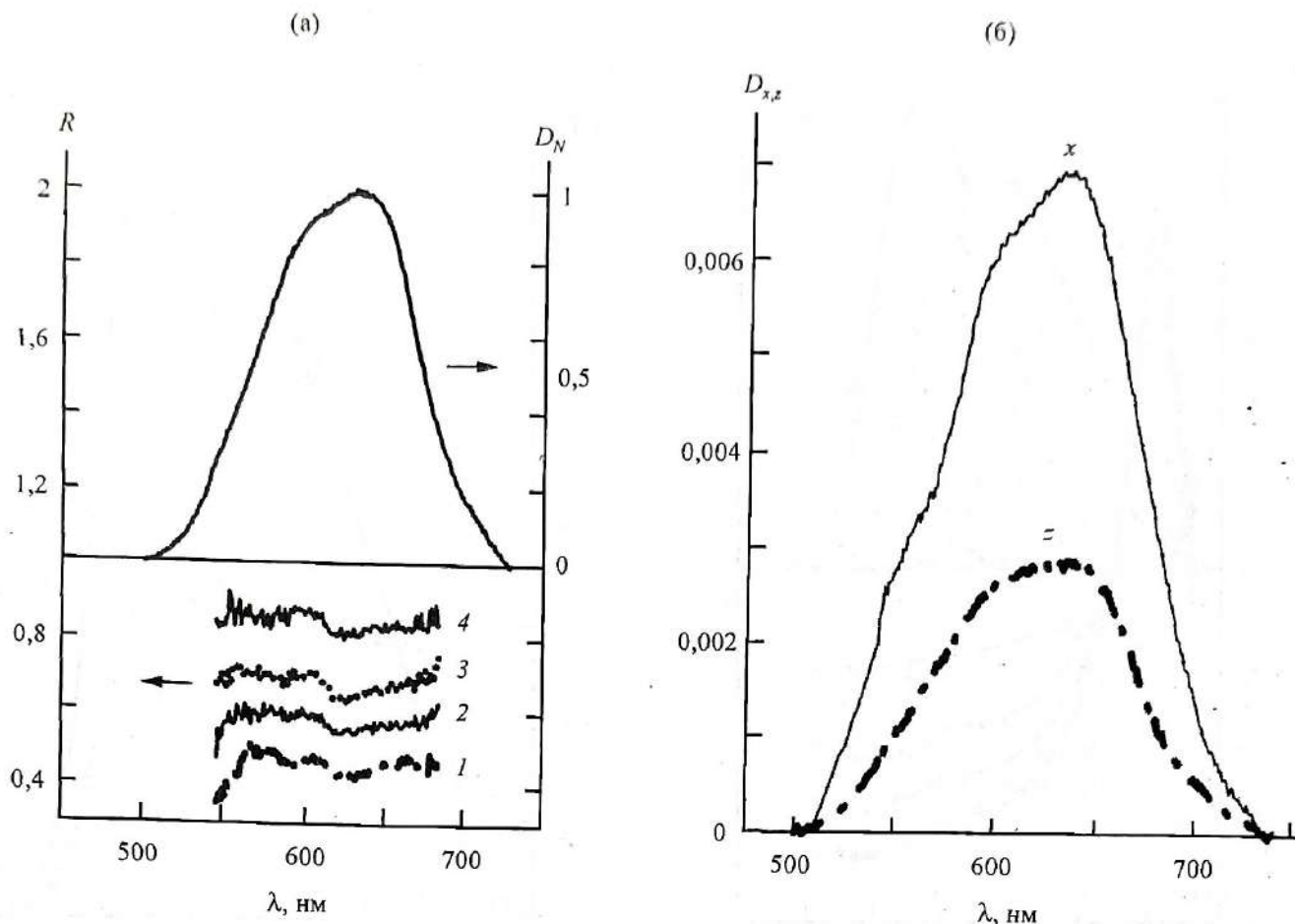


Рис. 2. а – нормированный спектр поглощения субмонослоя, содержащего один компонент F_2 , при нормальном падении зондирующего излучения ($\alpha = 0^\circ$). Спектры отношения оптической плотности поглощения ($R = D_z/D_x$) при углах падения излучения на образец $\alpha = 60^\circ$ (1), $52,5^\circ$ (2), 45° (3) и 30° (4). б – спектры оптических плотностей поглощения D_z (z) и D_x (x) при $\alpha = 60^\circ$. Зондирующее излучение распространяется вдоль оси u , ось x лежит в плоскости слоя.

$$\cos^2 \theta_k = (S_0 - D_k \cos^2 \alpha) / [S_0 + D_k (2 - 3 \cos^2 \alpha)], \quad (2)$$

$$S_0 = R_\lambda (D_i + D_k) - D_i [\cos^2 \alpha + \cos^2 \theta_i (2 - 3 \cos^2 \alpha)] / \sin^2 \theta_i. \quad (3)$$

Здесь D_i и D_k – оптические плотности в спектрах соответствующих компонентов при нормальном падении зондирующего излучения на образец, измеренные на той же длине волны, что и R_λ .

Как правило, вначале определялся угол θ_1 компонента F_1 по величине R на $\lambda = 698$ нм. Затем рассчитывались углы компонентов F_2 и F_j , и после этого оценивался угол θ_d компонента F_d .

Исследования слоев различной толщины показали, что в субмонослоях (рис. 2) присутствуют либо два компонента (F_1 и F_2), либо один (F_2) с разными спектрами и с углами наклона $\theta_1 \approx 68^\circ$ и $\theta_2 \approx 64^\circ$ соответственно. Мы не обнаружили четкой зависимости между соотношением концентраций этих компонентов и поверхностной концентрацией молекул в субмонослоях. При увеличении толщины слоя возникают еще два компонента (F_d и F_j), спектры которых расположены с коротковолновой и

длинноволновой сторон относительно F_2 и F_1 соответственно (рис. 1а). Скорости роста количества F_d и F_j с увеличением поверхностной концентрации молекул превышают скорость роста суммарной концентрации F_1 и F_2 , причем концентрация F_j растет быстрее. Измерения спектров и углов ориентации компонентов в толстых слоях (от 2 до 30 монослоев) показали, что существуют два типа слоев, отличающихся спектрами поглощения и спектрами величин R . Слой, спектры которого изображены на рис. 1, относится к первому типу. Величины углов компонентов F_1 и F_2 в этом слое близки к значениям $\theta_{1,2}$ в субмонослоях, а углы наклона F_d и F_j имеют значения примерно 35° и 75° .

На рис. 3 представлены спектры D_s , R , D_z и D_x , полученные для слоя второго типа. В этом случае углы $\theta_{1,2,d,j}$ принимают значения около 58° , 56° , 44° и 60° соответственно. При сопоставлении спектров D_s слоев двух типов видно существенное отличие в положении максимумов спектров (максимум спектра слоя первого типа смещен в длинноволновую сторону относительно слоя второго типа). При нанесении толстого слоя на свежеприготовленную

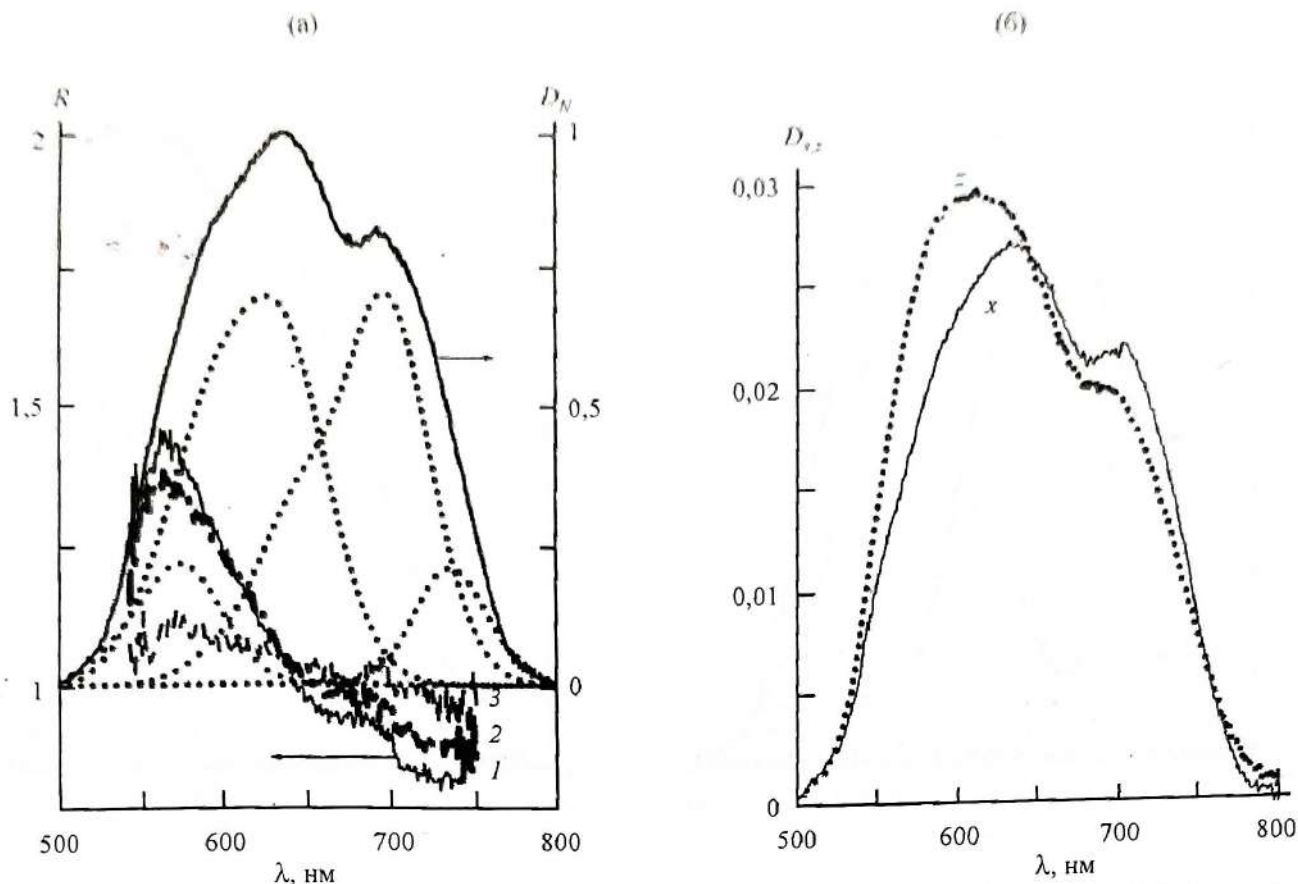


Рис. 3. а – нормированный спектр поглощения молекулярного слоя (второй тип) при нормальном падении зондирующего излучения ($\alpha = 0^\circ$) и его разделение на спектры отдельных компонентов ($\lambda_{F_2}^{\max} > \lambda_{F_1}^{\max} > \lambda_{F_3}^{\max} > \lambda_{F_4}^{\max}$). Спектры отношения оптической плотности поглощения ($R = D_z/D_x$) при углах падения излучения на образец $\alpha = 60^\circ$ (1), $52,5^\circ$ (2) и 30° (3). б – спектры оптических плотностей поглощения $D_z(z)$ и $D_x(x)$ при $\alpha = 60^\circ$. Зондирующее излучение распространяется вдоль оси z , ось x лежит в плоскости слоя.

подложку в большей части случаев образуется слой второго типа. Углы ориентации компонентов слоя, хранящегося при комнатной температуре, практически не меняются в течение длительного времени (нескольких месяцев).

Исследования слоев, подвергнутых возбуждению моноимпульсным излучением, показали, что облучение слоя первого типа практически не меняет пространственную ориентацию его компонентов (табл. 1). При облучении слоя второго типа происходят перестройка ориентации всех компонентов и изменение спектра поглощения (рис. 4, табл. 1).

По мере роста суммарной энергии облучения (E_Σ) исходный слой постепенно превращается в слой пер-

вого типа (рис. 5), после чего дальнейшего изменения ориентации компонентов не происходит. Выход изменения ориентации всех компонентов растет с увеличением плотности энергии моноимпульса E_s на поверхности образца. На начальном участке графики зависимости величины θ_i от E_Σ близки к линейной функции $\theta_i(E_\Sigma) = \theta_i(E_\Sigma=0) + B_i E_\Sigma$, что дает возможность оценить наклон этой зависимости (B_i), характеризующий выход перестройки при данной плотности энергии E_s .

Монохроматическое излучение с $\lambda = 694,3$ нм возбуждает практически только F_1 , в то время как перестройка затрагивает все компоненты слоя. При данном значении E_s полная перестройка ориентации всех компонентов завершается при практичес-

Таблица 1. Действие моноимпульсного излучения на пространственную ориентацию компонентов слоя

Тип слоя	Образец	θ_1 , град	θ_2 , град	θ_{3a} , град	θ_{3b} , град
1	до облучения	$68,3 \pm 0,4$	$63,8 \pm 0,8$	$35,4 \pm 0,5$	$76,4 \pm 0,7$
1	после облучения	$68,5 \pm 0,6$	$63,7 \pm 0,3$	$34,6 \pm 0,3$	$78,8 \pm 0,1$
2	до облучения	$56,2 \pm 0,3$	$53,3 \pm 0,6$	$44,2 \pm 0,6$	$58,1 \pm 1,1$
2	после облучения	$65,8 \pm 0,9$	$59,4 \pm 0,8$	$27,7 \pm 1,0$	$70,6 \pm 1,5$

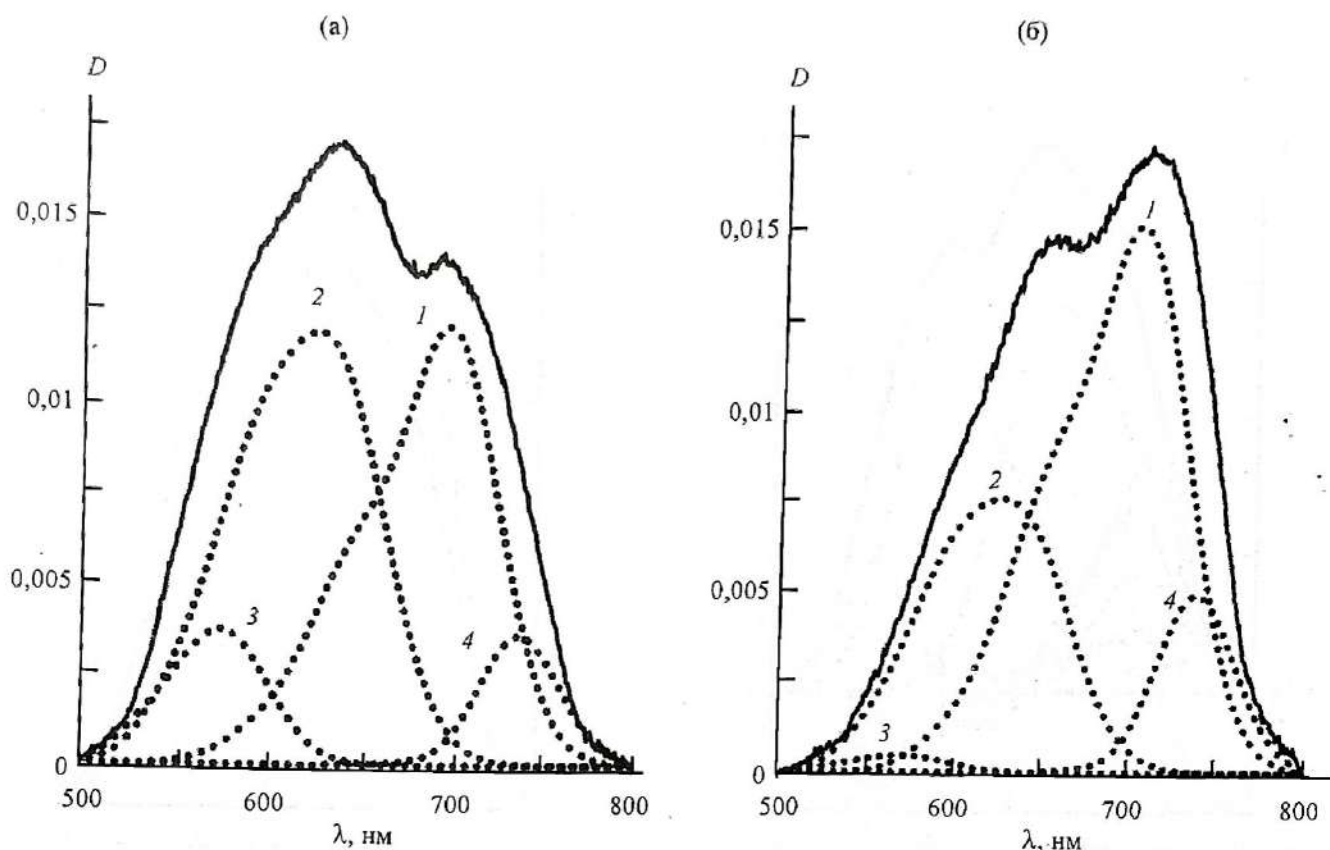


Рис. 4. Спектры поглощения слоя второго типа до (а) и после (б) облучения 13 моноимпульсами с $E_s = 0,047 \text{ Дж/см}^2$. Компоненты: $F_1 - 1$, $F_2 - 2$, $F_d - 3$, $F_j - 4$.

ки одинаковых значениях E_s . Это позволяет сделать вывод, что перестройка пространственной ориентации компонентов слоя является термостимулированным процессом и что энергии активации (E_a) этого процесса для разных компонентов близки. Исходя из этого предположения и принимая аррениусовскую зависимость выхода перестройки, мы оценили величину E_a и избыточную температуру (ΔT), приобретаемую слоем под действием одного импульса излучения. Для расчетов использовались экспериментальные данные для трех значений E_s . Предполагалось, что величина ΔT пропорциональна E_s . В табл. 2 показаны изменения угла наклона B_1 зависимости $\theta_1 = f(E_s)$ при действии излучения с разными значениями E_s , а также результаты расчета величин ΔT и E_a .

Полученное значение энергии активации изменения θ_1 близко к энергии активации молекулярных

Таблица 2. Параметры пространственной перестройки компонента F_1

Режим облучения	E_s , мДж/см ²	B , град/мДж	ΔT , К	E_a , ккал/М
1	4,7	0,0054	42	
2	16,1	0,0168	145	3,2
3	65,6	0,11	592	

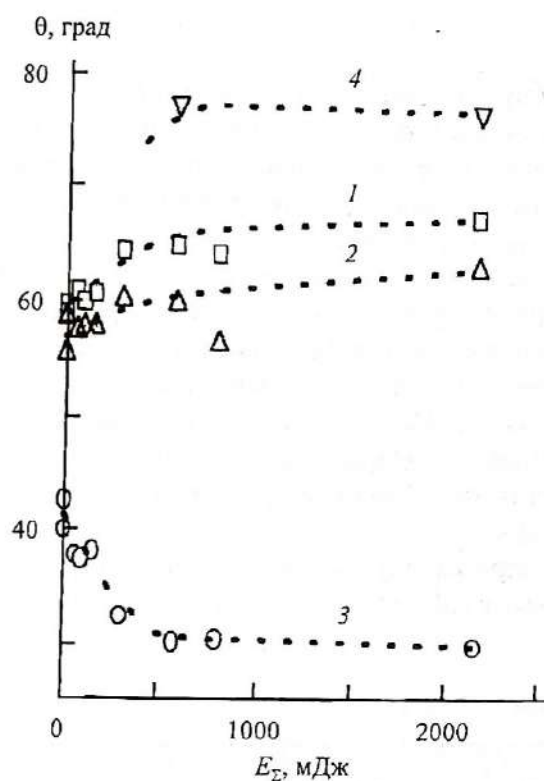


Рис. 5. Изменение углов ориентации компонентов слоя второго типа по мере увеличения суммарной энергии моноимпульсного облучения. Обозначения кривых те же, что на рис. 4.

колебаний в растворе [6]. Это позволяет связать перестройку пространственной ориентации компонентов слоя с термической активацией внутримолекулярных колебаний и, возможно, колебаний связей молекула-подложка.

Наши результаты подтвердили сделанный в [5] вывод о том, что под действием излучения часть F_d преобразуется в F_1 . Данные спектральных исследований компонентов слоя и полученные ранее результаты исследований термо- и фотодеструкции [5] позволяют предположить, что F_1 и F_2 – мономерные формы (F_1 – *all-trans*-изомер, F_2 – вероятно, *dicis*-изомер), F_d – димер, а F_j – ассоциированная форма, возможно, *J*-агрегат.

Полученные результаты показывают, что необратимая перестройка пространственной ориентации компонентов молекулярного слоя и преобразование ассоциированных форм в мономерные могут быть использованы для долговременной записи и считывания информации оптическими методами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ведущих научных школ НШ-270.2003.2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yang W., Donong G., Fuxi G. Optical recording properties of a novel subphthalocyanine thin film // *Phys. Stat. Sol. A*. 2001. V. 186. № 1. P. 71–77.
2. Kravets V.G., Vinnichenko K.L., Prygun O.V. Characterization and optical properties of organic dye films as recording media // *Quant. Electr. and Optoelectronics. Semiconduct. Phys.* 2000. V. 3. № 4. P. 520–522.
3. Ohline Sh.M., Lee S., Williams S., Chang C. Quantification of methylene blue aggregation on a fused silica surface and resolution of individual absorbance spectra // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 346. № 1. P. 9–15.
4. Hiroaki T., Fumiyasu S., Mutsuyoshi M. Hybrid Langmuir-Blodgett films of APT and cyanine with binary output modes // *Thin Solid Films*. 2000. V. 372. P. 237–239.
5. Бонч-Бруевич А.М., Калитеевская Е.Н., Крутякова В.П., Разумова Т.К. Исследования действия лазерного излучения на молекулярные слои полиметиновых красителей на диэлектрических подложках // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2001. Т. 65. № 4. С. 478–483.
6. Griebel R. The influence of viscosity on fluorescence quantum-yields of a polymethine-dye dichinoly-cyanomethane // *Ber. Bunsen. Ges. Phys. Chem.* 1980. V. 84. № 1. P. 84–91.