

## ИЗМЕНЕНИЯ РАВНОВЕСТНОГО КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА И ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ОРИЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО СЛОЯ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

© 2011 г. Ю. М. Воронин, канд. техн. наук; Е. Н. Калитеевская, канд. физ.-мат. наук; В. П. Крутякова, канд. физ.-мат. наук; Т. К. Разумова, доктор физ.-мат. наук; А. А. Старовойтов; П. В. Щедрин

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

E-mail: anton.starovoytov@gmail.com

Исследованы молекулярные слои полиметиновых красителей на стеклянных подложках. С увеличением поверхностной концентрации молекул происходит уменьшение количества *cis*-изомеров разного строения и растет относительная концентрация *all-trans*-изомеров. Увеличение электронодонорности концевых групп и удлинение цепи сопряжения приводит к увеличению числа *cis*-изомеров разного строения. Равновесный стереоизомерный состав молекулярного слоя определяется степенью асимметрии внутримолекулярного распределения электронной плотности, вносимой при взаимодействии с подложкой. Предложена модель перестройки структуры слоя под действием нагрева и фотовозбуждения. Обратимые изменения в компонентном составе слоя вызваны стереоизомеризацией при повороте фрагмента молекулы вокруг второй связи цепи сопряжения; необратимые – преобразованиями в асимметрии распределения электронной плотности в молекуле за счет необратимой пространственной переориентации компонентов слоя.

**Ключевые слова:** полиметиновый краситель, тонкие пленки, стереоизомеры, димеры, J-агрегаты.

Коды OCIS: 240.0240, 300.1030, 310.4165

Поступила в редакцию 23.12.2010

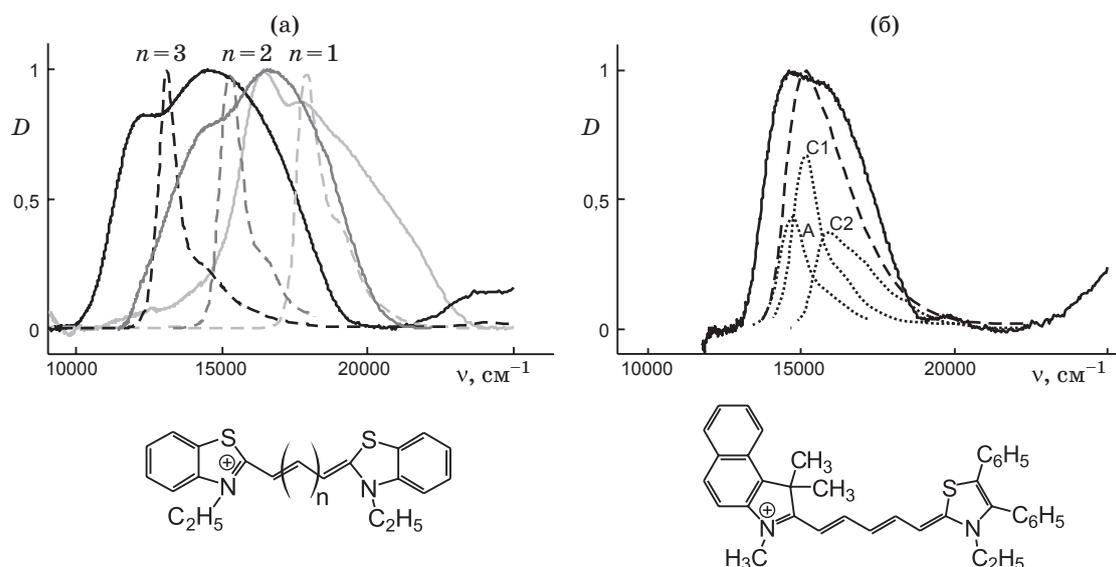
### Введение

В настоящее время большое внимание уделяется фундаментальным исследованиям в области нанофотоники и разработке на этой основе новейших оптических материалов [1]. Для этих целей многообещающими средами являются молекулярные слои органических красителей, молекулы которых имеют размер порядка нескольких нанометров. Это позволяет отнести их к нанообъектам, а ассоциированные формы рассматривать как молекулярные нанокластеры. Фотофизические и фотохимические свойства молекулярных слоев красителей сильно отличаются от свойств этих же соединений в растворах (рис. 1). Отличия возникают вследствие взаимодействия органических молекул с подложкой и с окружающими молекулами, что приводит к асимметрии распределения электронной плотности в молекуле. Тонкие пленки красителей нашли применение в качестве фоточувствительных слоев для записи и хранения информации [2], фотоэлектри-

ческих преобразователей солнечных батарей, а также как нелинейно-оптические материалы [3]. Структурные изменения органических молекул под действием оптического излучения и нагрева давно привлекают внимание исследователей. Это связано с тем, что стереоизомеризация играет важную роль в процессах внутримолекулярного переноса энергии оптического возбуждения [4] и механизма зрения [5]. Процессы стереоперестройки влияют на эффективность пассивных затворов и активных сред лазеров на красителях. В данной работе изучаются процессы фотостимулированной перестройки молекулярных слоев за счет механизма стереоизомеризации на примере полиметиновых красителей, нанесенных на стеклянные подложки.

### Исследуемые образцы

Объекты исследования – молекулярные слои полиметиновых (карбоцианиновых) красителей (ПК). Выбор красителей этого типа обусловлен



**Рис. 1.** Нормированные спектры поглощения гомологичного ряда симметричного полиметинового красителя ( $\Phi_01 = \Phi_02 = 57^\circ$ ;  $n = 1, 2, 3$  – количество карбоцианиновых групп в полиметиновой цепи) в слое (сплошная линия) и в растворе (штриховая линия) (а), нормированные спектры поглощения несимметричного дикарбоцианинового полиметинового красителя ( $\Phi_01 = 45^\circ$ ,  $\Phi_02 = 65^\circ$ ) в слое (сплошная линия) и в растворе (штриховая линия), и разделение слоя на компоненты (пунктирные линии): all-trans-изомер (A) и cis-изомеры (C1, C2) (б).

тем, что они являются хорошими модельными объектами, фотофизические свойства которых в растворах теоретически и экспериментально хорошо изучены [6]. Молекулы ПК содержат две многоатомные концевые группы (КГ), соединенные полиметиновой цепью, так называемой цепью сопряжения (рис. 1). Электронной плотностью в хромофоре можно управлять путем изменения электронодонорности ( $\Phi_0$ ) концевых групп или путем изменения длины полиметиновой цепи. Значения  $\Phi_0$ , приведенные в тексте, взяты из [7]. Характерной особенностью полиметиновых красителей является то, что дипольный момент длинноволновой полосы поглощения  $S_0 \rightarrow S_1$  для мономера совпадает с полиметиновой цепью. Это позволяет определять ориентацию молекулы методами спектроскопии поляризованного поглощения [8].

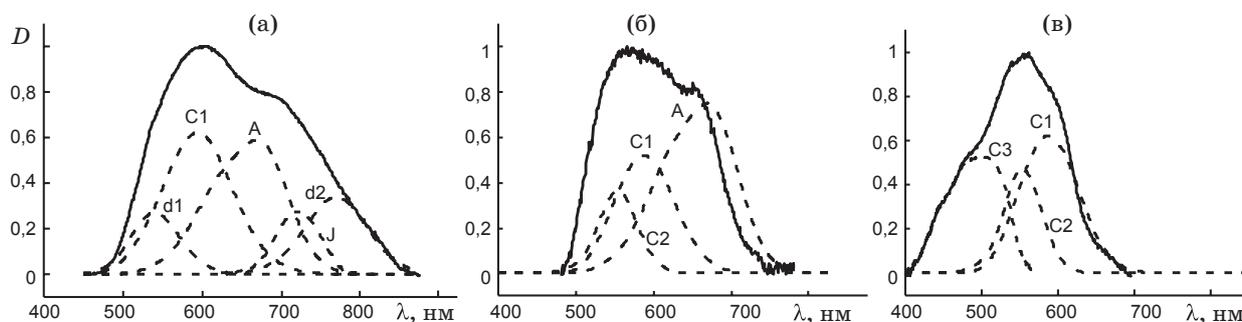
Исследования показали, что мономеры ПК способны существовать в нескольких стереоизомерных формах (all-trans-изомер и cis-изомеры, возникающие при повороте фрагмента молекулы вокруг углеродных связей цепи сопряжения), а также образовывать ассоциированные формы (димеры и J-агрегаты). Компонентный состав и оптические спектры многоатомных органических молекул в слоях и в растворах сильно различаются (рис. 1). Слои

полиметиновых красителей наносили на полированные стеклянные подложки методом центрифугирования из раствора молекул в этаноле.

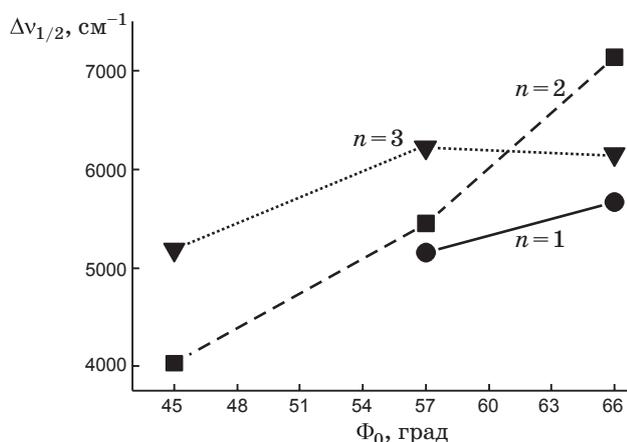
Для фотовозбуждения использовали рубиновый лазер ( $\lambda = 694$  нм), работающий в режиме одиночных импульсов ( $T_u = 20$  нс).

### Компонентный состав слоев

Сопоставление спектров поглощения слоев разной толщины показало, что компонентный состав зависит от поверхностной концентрации молекул (рис. 2) и величины электронодонорности КГ (рис. 3). Последняя характеризует степень смещения электронов с концевой группы на полиметиновую цепь и влияет на порядок связи полиметиновой цепи, определяющей поглощение в длинноволновом переходе  $S_0 \rightarrow S_1$ . При малых толщинах слоя, в спектре поглощения симметричных полиметиновых красителей наблюдаются преимущественно cis-изомеры (Ci). С увеличением толщины падает относительная концентрация коротковолновых cis-форм и появляются сначала all-trans-изомеры (A), а затем ассоциированные формы: димеры (две полосы поглощения – коротковолновая d1 и длинноволновая d2) и J-агрегаты (J) (рис. 2). При равной толщине слоя симме-



**Рис. 2.** Нормированные спектры поглощения слоев симметричного дикарбоцианинового красителя ( $\Phi_0 = 57^\circ$ ) и спектры молекулярных компонентов. Максимумы оптической плотности  $D_{\max}$ : 0,0405 (а), 0,0052 (б) и 0,0027 (в).



**Рис. 3.** Зависимость полуширины спектров поглощения молекулярных слоев, нанесенных из насыщенных растворов гомологов полиметиновых красителей ( $n = 1$  – монокарбоцианин, 2 – дикарбоцианин, 3 – трикарбоцианин) от величины электронодонорности концевых групп.

тричных полиметиновых молекул число *cis*-форм разного строения растет по мере увеличения длины полиметиновой цепи (рис. 1а) и величины электронодонорности КГ, что приводит к уширению спектра поглощения (рис. 3).

Зависимости компонентного состава молекулярного слоя от его толщины связаны с асимметрией взаимодействия между компонентами и подложкой, что в свою очередь вызывает асимметрию во внутримолекулярном распределении электронной плотности. Электронодонорность симметричных полиметиновых молекул ( $\Phi_01 = \Phi_02$ ) влияет на компонентный состав слоя таким же образом, как и электронная асимметрия в несимметричных молекулах ( $\Phi_01 \neq \Phi_02$ ) влияет на состав растворов. В этанольных растворах симметричных молекул преобладаю-

щей формой является *all-trans*-изомер. Спектр поглощения раствора несимметричных молекул значительно шире (рис. 1), в связи с присутствием различных *cis*-изомерных форм. С увеличением электронной асимметрии, определяемой разностью  $\Delta\Phi_0 = \Phi_01 - \Phi_02$ , растет относительное содержание коротковолновых *cis*-изомерных форм [9].

### Фото- и термостимулированные процессы в молекулярных слоях

В толстых молекулярных слоях ПК возможны два типа пространственной ориентации компонентов, отличающихся углами ориентации  $\theta_i$  дипольного момента перехода  $S_0 \rightarrow S_1$  относительно нормали к поверхности подложки. В табл. 1 и 2 представлены углы  $\theta_i$  для дикарбоцианина ( $n = 2$ ) и трикарбоцианина ( $n = 3$ ) со средней электронодонорностью КГ ( $\Phi_0 = 45^\circ$ ). Как видно, разница в величинах  $\theta_i$  между двумя типами ориентации для дикарбоцианина составляет  $\sim 10^\circ$ , в то время как для трикарбоцианина отличие в углах  $6^\circ$ . Это объясняется изначально более пологим расположением молекулы на подложке, связанным, вероятно, с ее большей протяженностью. Нагрев слоев ПК до температуры не более  $100^\circ\text{C}$

**Таблица 1.** Углы пространственной ориентации компонентов молекулярного слоя первого и второго типов симметричного дикарбоцианинового красителя со средней электронодонорностью ( $\Phi_0 = 45^\circ$ )

Тип ориентации	All-trans-изомер	Cis-изомер	Димер	J-агрегат
1	$68^\circ$	$64^\circ$	$33^\circ$	$76^\circ$
2	$56^\circ$	$54^\circ$	$47^\circ$	$63^\circ$

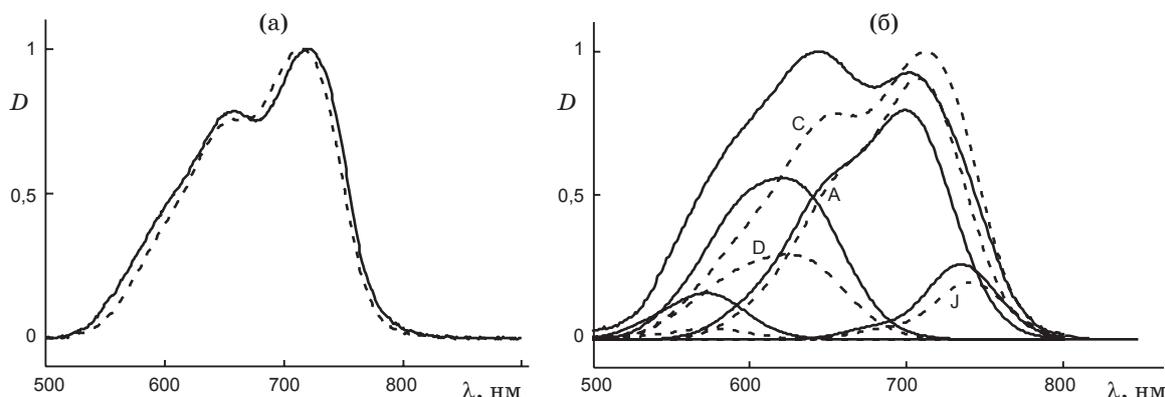
**Таблица 2.** Углы пространственной ориентации компонентов молекулярного слоя первого и второго типов симметричного трикарбоцианинового красителя со средней электронодонорностью ( $\Phi_0 = 45^\circ$ )

Тип ориентации	All-trans-изомер	Cis-изомер 1	Cis-изомер 2	Димер	J-агрегат
1	62°	59°	54°	47°	64°
2	68°	66°	58°	44°	70°

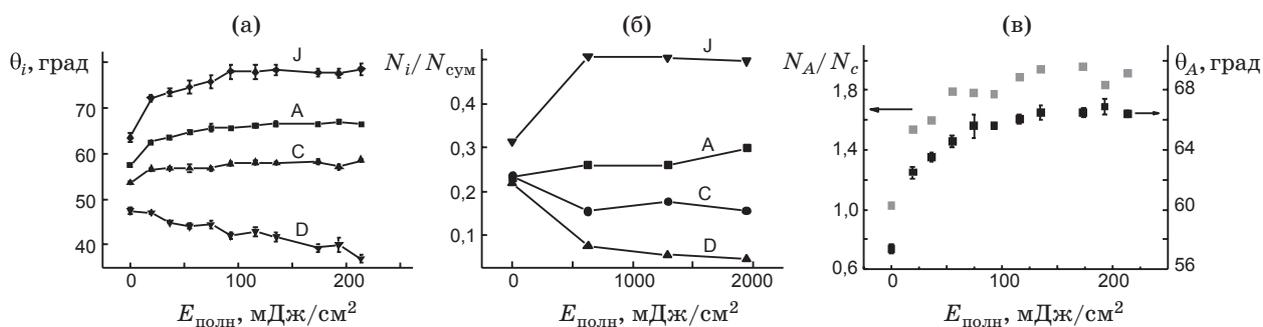
вызывает только обратимые изменения в компонентном составе слоя и не влияет на углы ориентации компонентов.

Резонансное фотовозбуждение слоев с ориентацией второго типа или нагрев до температуры 120–170 °С приводят к необратимому изменению как углов ориентации компонентов, так и их относительных концентраций и, в конечном итоге, вызывают преобразование в слой первого типа (рис. 4б, 5а). Изменение состава связано с диссоциацией димеров, уменьшением относительной концентрации cis-изомеров и увеличением количества

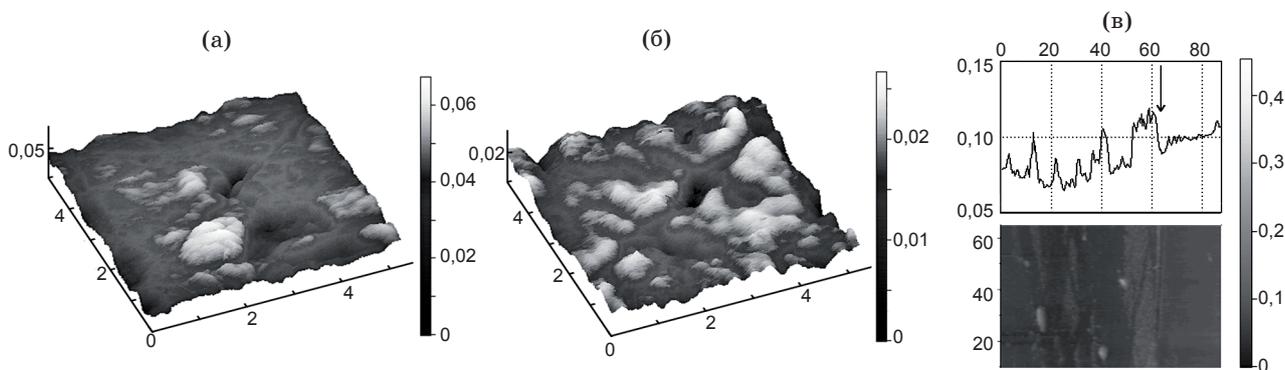
J-агрегатов и all-trans-изомеров (рис. 5б, 5в). Слои ПК с ориентацией первого типа не способны к необратимым изменениям углов ориентации и равновесного компонентного состава под действием тепла и света (рис. 4а). Полученные результаты можно объяснить влиянием на равновесный компонентный состав слоя асимметрии распределения электронной плотности в катионных молекулах под влиянием взаимодействия с отрицательными зарядами стеклянной подложки. Необратимое изменение положения молекулы приводит к изменению электронного взаимодействия с



**Рис. 4.** Нормированные спектры поглощения слоев симметричного дикарбоцианинового красителя со средней электронодонорностью ( $\Phi_0 = 45^\circ$ ) первого (а) и второго (б) типов, до (сплошная линия) и после (штриховая линия) облучения одиночным импульсом рубинового лазера с плотностью энергии 40 мДж/см<sup>2</sup>.



**Рис. 5.** Зависимость углов ориентации (а, в) и относительная концентрация компонентов слоя (б, в) симметричного дикарбоцианинового красителя ( $\Phi_0 = 45^\circ$ ) от полной энергии возбуждения моноимпульсом рубинового лазера.



**Рис. 6.** Рельеф слоя дикарбоцианинового красителя до (а) и после (б) облучения рубиновым лазером. Изображения получены методом атомно-силовой микроскопии. Граница между исходной и облученной областью отмечена стрелкой (в). Линейные размеры в мкм.

подложкой и с окружением и, как следствие, к изменению внутримолекулярного распределения электронной плотности и соответствующего ей равновесного компонентного состава слоя. Если изменения ориентации не происходит, то под действием тепла и света может происходить только обратимая стереоизомеризация, приводящая к обратимой перестройке состава слоя.

Рост относительного равновесного содержания all-trans-изомера по сравнению с cis-изомерами (рис. 5в) свидетельствует об уменьшении асимметрии электронного распределения в мономерах слоя и коррелирует с увеличением угла ориентации (рис. 5а). На рис. 6 показаны изменения рельефа слоя, происходящие в результате облучения моноимпульсами рубинового лазера. Атомно-силовая микроскопия облученного слоя показала уменьшение высоты неоднородностей и сглаживание поверхности слоя, что связано с более горизонтальной ориентацией компонентов (рис. 5а).

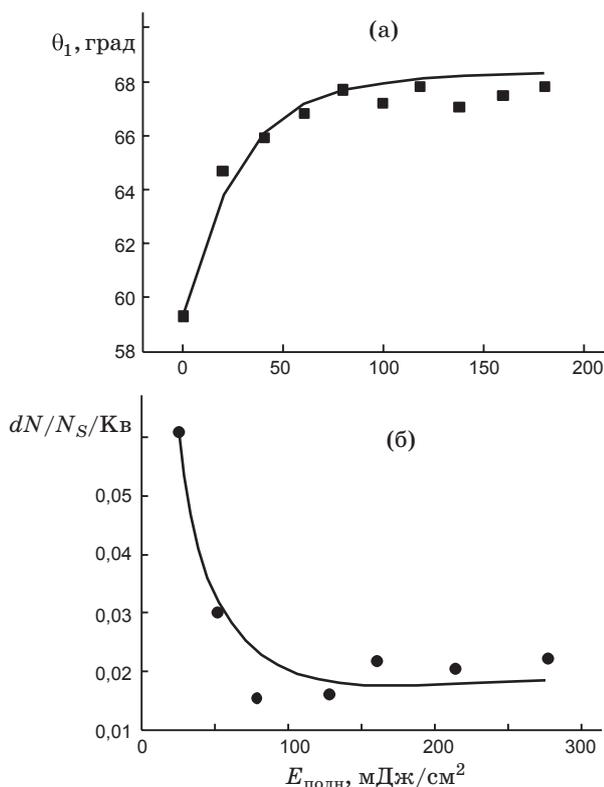
### Модель переориентации компонентов слоя

На основе полученных экспериментальных данных была предложена энергетическая модель переориентации all-trans-изомера в слое дикарбоцианинового красителя [10]. Результаты исследования процесса перестройки слоев удовлетворительно описываются моделью, начальным этапом которой является поворот фрагмента молекулы вокруг третьей связи цепи. Известно, что такой тип фотостереоизомеризации наблюдается в растворах симметричных и несимметричных ПК. Отличие

между механизмами фото- и термопереориентации состоит лишь в этом этапе, происходящем либо в возбужденном ( $S_1$ ), либо в основном ( $S_0$ ) состояниях. После поворота фрагмента на угол  $\sim 90^\circ$  и релаксации  $S_1 \rightarrow S_0$  фотовозбужденная молекула оказывается в той же промежуточной  $90^\circ$  конфигурации основного состояния, что и термовозбужденная молекула, и все последующие этапы термо- и фотоперестройки одинаковы. Отличие для этих механизмов заключается в разных величинах изомеризационных барьеров и порядков третьей связи в состояниях  $S_1$  и  $S_0$  и в температуре слоя, определяющих вероятности изомеризации и относительные выходы из промежуточной конфигурации в исходную форму молекулы (тип слоя 2) и в перестроенную форму (тип слоя 1). Выполненные на основе модели расчеты полностью согласуются с полученными экспериментальными данными (рис. 7а).

### Деструкция слоя

Действие фотовозбуждения и нагрева вызывает падение абсолютной концентрации молекулярных компонентов из-за деструкции, что приводит к падению поверхностной концентрации мономерных молекул в составе всех компонентов слоя. Исследования изменения поверхностной концентрации слоев при нагреве в диапазоне  $150\text{--}200^\circ\text{C}$  показали, что скорость необратимой деструкции падает с увеличением длительности выдержки слоя в термостате. При одинаковой длительности выдержки (15 мин) увеличение температуры от  $150^\circ\text{C}$  до  $175^\circ\text{C}$  приводило к увеличению скорости термодеструкции в 30 раз.



**Рис. 7.** Зависимость изменения угла ориентации all-trans-изомера от суммарной плотности энергии возбуждения (плотность энергии в импульсе 20 мДж/см<sup>2</sup>) для слоя симметричного дикарбоцианинового красителя ( $\Phi_0 = 45^\circ$ ); точки – экспериментальные данные, линия – расчет (а); зависимость выхода необратимой фотодеструкции от полной плотности энергии при облучении слоя ДКЦ-45 рубиновым лазером (б).

При возбуждении слоев моноимпульсами рубинового лазера выход фотодеструкции ( $B_{\text{фд}}$ ) по мере роста суммарной энергии возбуждения  $E_{\text{полн}}$  вначале уменьшался, а затем выходил на насыщение (рис. 7б). Как скорость спада зависимости  $B_{\text{фд}} = f(E_{\text{полн}})$ , так и значения выхода в области насыщения росли по мере увеличения плотности энергии возбуждающего моноимпульса. Абсолютные величины выходов фотодеструкции слоев существенно выше, чем в растворах полиметиновых молекул в этиловом спирте. Для

слоя полиметинового красителя выход фотодеструкции  $B_{\text{фд}}$  составляет  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  молекул на фотон, тогда как для раствора того же красителя –  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  молекул на фотон.

Можно предположить, что определяющую роль при деструкции полиметинового слоя играет разрыв одной из двойных связей цепи сопряжения молекулы и присоединение кислорода к образовавшейся одиночной связи. Сопоставление закономерностей падения  $B_{\text{фд}} = f(E_{\text{полн}})$  слоя и изменения относительной концентрации компонентов по мере последовательного фотовозбуждения или нагрева позволяет сделать предположение о связи падения выхода деструкции с уменьшением содержания кислорода в слое и, возможно, с уменьшением количества димеров.

### Заключение

Компонентный состав молекулярного слоя симметричных полиметиновых красителей, ширина спектра поглощения и число полос поглощения слоя определяются степенью асимметрии внутримолекулярного распределения электронной плотности, вносимой асимметрией взаимодействия молекулы с подложкой и с окружением. Увеличение величины электронодонорности концевых групп и уменьшение толщины слоя приводят к увеличению асимметрии распределения порядков связей в цепи сопряжения и, как следствие, к увеличению равновесных концентраций cis-изомеров, к увеличению числа полос поглощения и расширению спектров поглощения слоя.

Стимулированная нагревом и фотовозбуждением необратимая перестройка компонентного состава молекулярных слоев полиметиновых красителей определяется необратимым изменением степени асимметрии внутримолекулярного распределения электронной плотности в молекулах вследствие необратимой пространственной переориентации компонентов слоя. Начальным этапом такой переориентации является процесс стереоизомеризации молекул all-trans-изомера, вероятнее всего это поворот вокруг центральной связи цепи сопряжения.

\* \* \* \* \*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Prasad P.N. Nanophotonics. John Wiley & Sons Inc., 2004. 415 с.
2. 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. 35–57.

3. *Бонч-Бруевич А.М., Разумова Т.К., Тиболов А.С.* Оценка возможности создания приемника теплового излучения на основе явления фотоизомеризации органических красителей // *Оптический журнал*. 2006. Т. 73. № 12. С. 3–8.
  4. *Разумова Т.К.* Исследования внутримолекулярных процессов, стимулированных интенсивным оптическим излучением // *Оптический журнал*. 2003. Т. 70. № 12. С. 15–19.
  5. *Грибов Л.А.* Молекулы как информационные приемно-преобразующие системы // *Вестник РАН*. 2002. Т. 72. № 7. С. 611–617.
  6. *Ищенко А.А.* Структура и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. Киев: Наукова Думка. 1994. 232 с.
  7. *Качковский А.Д.* Структура и цвет полиметиновых красителей. Киев: Наукова Думка. 1989. 232 с.
  8. *Бонч-Бруевич А.М., Калитеевская Е.Н., Крутякова В.П., Разумова Т.К.* Изменение пространственной ориентации компонентов молекулярного слоя под действием лазерного излучения // *Оптический журнал*. 2004. Т. 71. № 12. С. 46–51.
  9. *Разумова Т.К., Тарковский А.Н.* Влияние электронодонорности концевых групп на спектры поглощения и термодинамическую стабильность фотоизомеров симметричных ди- и трикарбониновых красителей // *Опт. и спектр*. 1999. Т. 86. № 5. С. 778–784.
  10. *Kaliteevskaya E.N., Krutyakova V.P., Razumova T.K., 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. 6728. P. 67281X-1–67281X-6.
-