

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЕВ

Е.Н. Калитеевская, В.П. Крутякова, Т.К. Разумова, А.А. Старовойтов

Работа посвящена изучению равновесного компонентного состава молекулярных слоев на стекле в зависимости от строения концевых групп и длины цепи сопряжения полиметинового красителя.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, полиметиновые красители, стереоизомер.

Гибридные материалы на основе органических красителей, нанесенных на диэлектрические подложки, внедренные в слоистые или пористые материалы, являются потенциальными кандидатами в качестве оптических материалов нового поколения.

На основе симметричных полиметиновых красителей, нанесенных на стекло К8, изучены молекулярные формы, образующиеся в слоях, полученных методом центрифугирования (spin-coating) из концентрированного раствора. Сопоставление спектров поглощения разных слоев показало, что ширина спектра растет с увеличением толщины слоя (эта зависимость имеет характер насыщения), длины полиметиновой цепи сопряжения и электронодонорности концевых групп ( $\Phi$ ). Эти изменения ширины отражают изменения компонентного состава слоя.

В спектрах поглощения тонких слоев присутствуют изначально только *cis*-изомеры (*C*), при увеличении толщины слоя вначале проявляется *all-trans*-изомер (*A*), а затем – ассоциаты в виде димеров (*d*) и *J*-агрегатов (*J*) (рис. а). Наблюдаемые зависимости компонентного состава слоя от толщины связаны с асимметрией взаимодействия катионных молекулярных компонентов с отрицательными зарядами стеклянной подложки, приводящей к асимметрии внутримолекулярного распределения электронной плотности молекул. Степень такой асимметрии растет по мере уменьшения толщины слоя и увеличения величины электронодонорности концевых групп. Последняя характеризует степень смещения электронов с концевой группы на полиметиновую цепь и влияет на порядки связи этой цепи, определяющей поглощение в длинноволновой полосе перехода  $S_0 \rightarrow S_1$ . Влияние электронодонорности на состав молекулярных слоев симметричных полиметиновых красителей близко к закономерностям влияния электронной асимметрии несимметричных полиметиновых молекул на компонентный состав растворов [1]. В растворах симметричных молекул преимущественно присутствует *all-trans*-изомер. Спектр поглощения растворов несимметричных полиметинов заметно уширен за счет существования большого количества *cis*-изомерных форм, относительная концентрация которых растет при увеличении электронной асимметрии (рис. б).

Удлинение цепи сопряжения (увеличение числа *n* карбоцианиновых групп) приводит к уширению спектра поглощения за счет существования большего числа связей цепи, вокруг которых возможны стереоизомерные повороты фрагментов молекул, приводящие к образованию различных *cis*-изомеров (рис. б).

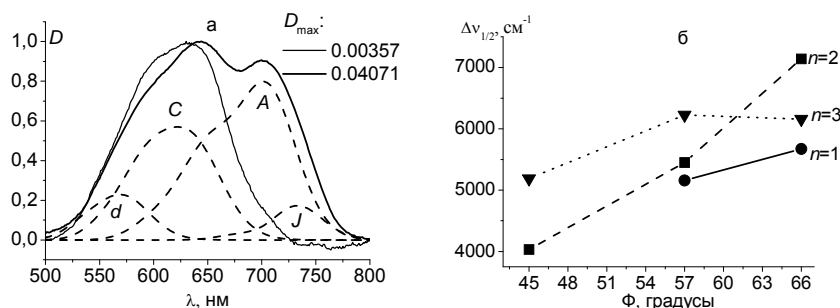


Рис. а – нормированные спектры поглощения и спектры молекулярных компонентов слоев дикарбоцианинового красителя со средней электронодонорностью ( $\Phi = 45^\circ$ ); б – полуширины спектров поглощения молекулярных слоев с  $D > 0,03$  полиметинов-гомологов ( $n = 1$  – монокарбоцианин,  $n = 2$  – дикарбоцианин,  $n = 3$  – трикарбоцианин) с разной электронодонорностью концевых групп

Полученные результаты показывают, что спектрально-поляризационные характеристики молекулярных слоев полиметиновых красителей можно варьировать, изменяя степень внутримолекулярной асимметрии электронной плотности, возникающей под влиянием взаимодействия с подложкой.

1. Гадонас Р., Калитеевская Е.Н., Красуаскас В., Пялакаускас А., Разумова Т.К., Тарновский А.Н., Щелкина Е.П. О природе уширения спектров поглощения несимметричных дикарбоцианинов // Оптика и спектроскопия. – 1990. – Т. 68. – № 2. – С. 313–319.

Калитеевская Елена Николаевна – СПбГУ ИТМО, к.ф.-м.н., ст.н.с, lenakalit@yandex.ru; Крутякова Валентина Павловна – СПбГУ ИТМО, к.ф.-м.н., ст.н.с, krutyakova@mail.ru; Разумова Татьяна Константиновна – СПбГУ ИТМО, д.ф.-м.н., вед. н.с., tatiana.razumova@gmail.com; Старовойтов Антон Андреевич – СПбГУ ИТМО, аспирант, anton.starovoytov@gmail.com