

## ЭФФЕКТ ШТАРКА В АЗОСОЕДИНЕНИЯХ С ДЛИННЫМ УГЛЕВОДОРОДНЫМ «ХВОСТОМ»

Л. М. Блинов, В. Т. Лазарева и С. Г. Юдин

Измерены спектры оптической плотности и квадратичного эффекта Штарка в области 250—420 нм для азосоединений, имеющих донорную (длинный углеводородный «хвост»  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{O}$ ) и акцепторную ( $\text{CN}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{COOH}$ ) группы. Из эксперимента рассчитаны разности дипольных моментов  $\Delta\mu$  между основным и ближайшим к нему возбужденным состояниями молекул, а также соответствующие разности электрических поляризуемостей  $\Delta\alpha$ . Полученные результаты представляют интерес для определения степени ориентации молекул таких соединений в мультислоях по измерениям линейного эффекта Штарка.

### Введение

Известно, что органические молекулы, имеющие длинный гидрофобный углеводородный «хвост» с метильной группой с одного конца и гидрофильную «головку» (полярную группу) с другого, образуют на поверхности воды мономолекулярный слой, который может быть многократно перенесен на твердую подложку по технологии [1-3]. Структура и свойства таких лэнгмюровских пленок исследовались методами рентгеновской и электронной дифракции [4], а также оптической спектроскопии [5]. Однако ни один из них не дает информации о степени полярности пленки, т. е. о том, какая часть молекулярных диполей в лэнгмюровских пленках ориентирована в одном выбранном направлении. Такая информация о полярной структуре пленок может быть получена из линейного эффекта Штарка [6, 7], т. е. линейного сдвига по полю полосы электронного поглощения. Для этого необходимо, во-первых, чтобы соответствующая полоса поглощения располагалась в доступном эксперименту спектральном диапазоне; во-вторых, чтобы направления статического дипольного момента молекулы  $\mu_0$  и дипольного момента обсуждаемого электронного перехода относительно молекулярных осей  $\mu_{0e}$  были известны. В-третьих, нужно знать величину разности статических дипольных моментов в основном  $\mu_0$  и возбужденном  $\mu_e$  состоянии молекулы  $\Delta\mu = \mu_e - \mu_0$ , а также соответствующую разность молекулярных поляризуемостей  $\Delta\alpha = \alpha_e - \alpha_0$  [8].

Молекулы азосоединений общей формулы



где  $\text{R} = \text{CN}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{SO}_2\text{N} \langle \text{ } \rangle$  удовлетворяют первым двум требованиям (их наиболее длинноволновые полосы лежат в интервале  $\lambda = 250 \div 420$  нм, а направления векторов  $\mu_0$ ,  $\mu_e$  и  $\mu_{0e}$  совпадают с направлением длинных осей молекул). Как оказалось, большинство указанных соединений легко образуют монослои. Линейный эффект Штарка, наблюдаемый в мультислоях из этих соединений в области длинноволновой полосы поглощения, пропорционален величине  $\Delta\mu$  и разнице в числе молекулярных диполей, ориентированных «правильно» и «ошибочно». Исследованию эффекта Штарка в мультислоях (мономолекулярные структуры) будет посвящена отдельная работа; цель же настоящего сообщения заключается в получении данных по  $\Delta\mu$  и  $\Delta\alpha$

для указанных соединений из измерений квадратичного эффекта Штарка на изотропных ансамблях. Такими ансамблями могут быть твердые полимерные растворы [9] или поликристаллические пленки [10].

Данные по  $\Delta\mu$  и  $\Delta\alpha$  в ряду соединений (1) имеют и самостоятельный интерес, так как позволяют проследить на простой системе с внутримолекулярным переносом заряда (это характерно для наиболее длинноволновой полосы азосоединений [11]) влияние полярности акцепторного концевого заместителя R на степень этого переноса, характеризуемого величиной  $\Delta\mu$ .

### Эксперимент

Соединения общей формулы (1), где R=CH, COOH, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> и NO<sub>2</sub>, получены диазотированием соответствующих аминов, азосочетанием полученных солей диазония с фенолом и последующим алкилированием *n*-R-замещенных оксиазобензолов подистым октадецилом.

Соединения (1), где R=SO<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub>NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, получены обработкой бензольного раствора *n*-октадецилоксиазобензолсульфохлорида раствором *N,N*-диэтиламина или пиперидина в бензоле при охлаждении.

Все полученные соединения очищены перекристаллизацией из подходящих растворителей. Их строение подтверждено элементным анализом и ИК спектрами.

Спектры электронного поглощения соединений (1) в разбавленных (концентрация  $c \approx 7 \cdot 10^{-6} \div 1.2 \cdot 10^{-5}$  М/л) жидких растворах (растворитель — хлороформ), твердых растворах в полиметилметакрилате ( $c \approx 2 \cdot 10^{-4} \div 2 \cdot 10^{-2}$  М/л) и в виде поликристаллических пленок, напыленных в вакууме, измерялись на самопишущем спектрофотометре «Hitachi». Образцы для измерений эффекта Штарка (электрохромизма) представляли собой сэндвичи «слой SnO<sub>2</sub> — пленка вещества — полупрозрачный слой Al» на кварцевых подложках. Технология приготовления таких сэндвичей описана ранее [9, 10]. Следует отметить, что использование поликристаллических пленок было вынужденной мерой, поскольку полимерные растворы с достаточно высокой концентрацией удавалось приготовить не для всех соединений (1). К счастью, эти трудности возникли именно для тех соединений, у которых оптические полосы сохраняли гауссову форму и в случае поликристаллической фазы, что позволяло нам и в этом случае использовать для расчетов  $\Delta\mu$  и  $\Delta\alpha$  сравнительно простую теорию Липтея [8].

Толщины слоев определялись на интерферометре МИИ-4 и составляли 0.07—0.15 мкм для напыленных и 1—6 мкм для твердых полимерных пленок соответственно. В этом случае оптические плотности слоев в максимуме полосы поглощения оказывались в удобном для эксперимента интервале  $D=0.2 \div 0.5$ . В измерительной установке был использован хорошо известный принцип фазочувствительного детектирования относительных изменений оптического пропускания  $\Delta T/T$ , наведенных в образце электрическим полем. По сравнению с описанным ранее ее вариантом [9] в данной работе были приняты меры для улучшения качества фильтрации рассеянного света в УФ диапазоне (в частности, мы использовали фильтр УФС-1, и для некоторых экспериментов водный раствор соли NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O). Был также подобран оптимальный режим питания фотоумножителя ФЭУ-39 ( $U=500$  В) для получения максимального отношения сигнала к фотонному шуму. Кроме того, выход фотоумножителя подключался не только к избирательному усилителю, регистрирующему абсолютное изменение оптического пропускания в поле  $\Delta T = T_E - T_0$ , но и параллельно — к цифровому вольтметру В7-18, измеряющему уровень исходного пропускания  $T \gg \Delta T$ . Таким образом, величины  $\Delta T$  и  $T$  можно было определять в каждой спектральной точке одновременно, что позволяло исключить ошибку из-за медленных дрейфов интенсивности света, обусловленных передвижениями разрядного шнура лампы ДКСШ-200 в пространстве (быстрые пульсации излучения были полностью подавлены схемой стабилизации питающего лампу напряжения).

Ошибка в измерении констант  $|\Delta\mu|$  и  $\Delta\alpha$  определялась, как всегда в таких экспериментах, главным образом неоднородностью толщины пленок по сечению светового пучка и соответствующими неоднородностями в распределении эле-

трического поля. Кроме того, заметную ошибку вносила графическая обработка спектров оптической плотности. В результате значения  $|\Delta\rho|$  измерялись с точностью  $\pm 20-30\%$ , а величина  $\Delta\alpha$  — с точностью до коэффициента 2.

### Результаты и обсуждение

Оптические спектры разбавленных растворов соединений (1) приведены на рис. 1. Вид спектров характерен для азосоединений (одиночные длинноволновые полосы гауссовой формы). По сравнению с типичными азокрасителями, имеющими такие же акцепторные группы, но более «сильные», чем алкоксильный радикал, донорные аусохромы (например,  $N(CH_3)_2$ —) полосы в данном случае сдвинуты в УФ область спектра примерно на 100 нм. Для твердых полимерных растворов (например, в полиметилметакрилате, ПММК) положение и форма полос практически не меняется даже при использовании концентраций, превышающих  $10^{-2}$  М/л (это проверено для соединений №№ 1—4, табл. 1).

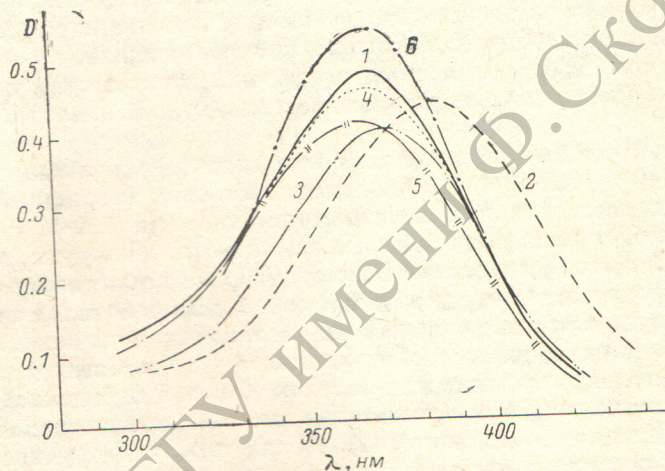


Рис. 1. Спектры поглощения азосоединений (1) в разбавленных растворах. Номера кривых соответствуют номерам соединений в таблице 1.


Спектры же напыленных в вакууме поликристаллических пленок (рис. 2) можно условно разделить на две группы. В одной из них (№№ 1, 5, 6) спектры по-прежнему состоят из одной полосы, имеющей гауссову форму. В другой группе соединений полоса либо расщепляется на две (№ 2), либо приобретает искаженную форму (№№ 3, 4), характерную для случая образования димеров и которую можно представить себе как суперпозицию двух близко расположенных полос [6].

Для измерений величин  $\Delta\rho$  и  $\Delta\alpha$ , относящихся к индивидуальным молекулам, весьма существенно иметь простую форму полосы. Поэтому, хотя мы экспериментировали с поликристаллическими пленками всех шести соединений, результаты расчетов можно относить к индивидуальным молекулам лишь для соединений № 1, 5, 6. Одно из них (№ 1) удастся исследовать и в виде твердого полимерного раствора в ПММК; сравнение этих двух измерений является, таким образом, проверкой приведенных рассуждений. Для остальных соединений (№№ 2, 3, 4) к индивидуальным молекулам будут относиться только результаты, полученные на твердых полимерных растворах.

На рис. 3 и 4 для иллюстрации мы приводим результаты измерений эффекта Штарка только одного соединения (№ 1,  $R = -CN$ ), но в двух агрегатных состояниях, а именно, в твердом растворе ПММК (рис. 3) и поликристаллической пленке (рис. 4). На рисунках приведены экспериментально измеренный спектр оптической плотности слоя  $D(\lambda)$ , расчетные спектры первой  $dD(\lambda)/d\lambda$  и второй  $d^2D/d\lambda^2$  производной к ней и экспериментальный спектр квадратичного эффекта

Таблица 1

Электрические параметры молекул соединений  $C_{18}H_{37}O-C_6H_4-N=N-C_6H_4-R$   
в различных агрегатных состояниях

№	R	Состояние	Параметры образцов			Параметры молекул	
			$\lambda$ , нм	$D$	$d$ , мкм	$\Delta\alpha$ , А°	$\Delta\mu$ , Д
1	-CN	Твердый раствор в ПММА	367	0.25	5.2	-0.9	[2, 9]
		Поликристаллическая пленка	333	0.37	0.11	-2	3, 2
2	-NO <sub>2</sub>	Твердый раствор в ПММА	385	0.11	4.64	-	[5, 4]
		Поликристаллическая пленка	350	0.43	0.12	-10	5, 25
3	-SO <sub>2</sub> N 	Твердый раствор в ПММА	370	0.49	1.66	-15	[4, 25]
		Поликристаллическая пленка	330	0.425	0.09	-14	2, 1
4	-SO <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	Твердый раствор в ПММА	365	0.28	2.94	-14	[3, 55]
		Поликристаллическая пленка	326	0.27	0.07	-22	2, 25
5	-SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	Поликристаллическая пленка	305	0.21	0.09	-10	[3, 5]
6	-COOH	Поликристаллическая пленка	338	0.54	0.1	-4	[4, 5]

Штарка  $\Delta T/T$ , измеренный на двойной частоте по отношению к частоте приложенного поля.

С учетом того, что а) сигнал измеряется на двойной частоте, б) вектор поляризации света перпендикулярен внешнему полю (сэндвичевая конструкция

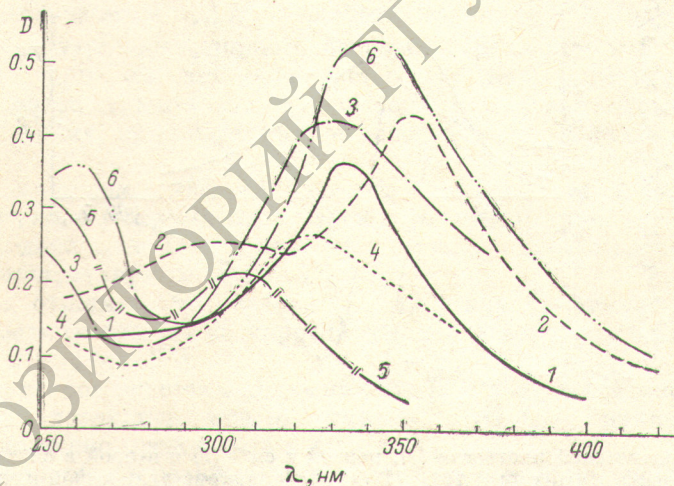


Рис. 2. Спектры поглощения поликристаллических пленок азосоединений (1).

Номера кривых соответствуют номерам соединений в таблице 1.

образца), в) ориентация молекул не зависит от поля (твердая пленка), г) направления статических дипольных моментов  $\mu_0$ ,  $\mu_e$  и  $\Delta\mu = \mu_e - \mu_0$ , а также момента перехода  $\mu_{0e}$  совпадает с длиной молекулярной осью, из теории Липтея для одиночной полосы [8] получаем

$$\frac{\Delta T_{эфф}(\omega)}{T} = -\frac{2.3}{10\sqrt{2}} \frac{U_{эфф}^2}{d^2} \left( \frac{\epsilon + 2}{3} \right)^2 \left\{ \frac{(\Delta\mu)^2}{h^2 c^2} \left( 2\lambda^2 D + \lambda^4 \frac{d^2 D}{d\lambda^2} \right) + \frac{5\Delta\alpha}{hc} \left( \lambda D + \lambda^2 \frac{dD}{d\lambda} \right) \dots \right\},$$

где  $U_{\text{эфф}}(\omega)$  — эффективное напряжение частоты  $\omega$  на пленке толщиной  $d$ ,  
 $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость слоя, входящая в лорентцев фактор для  
 локального поля  $(\varepsilon+2)/3$ ,  $h$  — постоянная Планка,  $c$  — скорость света. Обычно  
 члены  $2\lambda^2 D$  и  $\lambda D$  в круглых скобках заметно меньше соответствующих слагае-

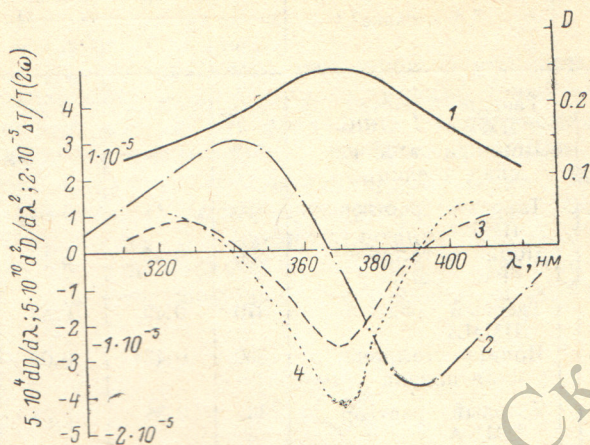


Рис. 3. Спектр оптической плотности (1), первой в  $\text{см}^{-1}$  (2) и второй в  $\text{см}^{-2}$  (3) производных к нему и спектр эффекта Штарка  $\Delta T_{\text{эфф}}/T$  (4) для твердого раствора азосоединения № 1 в ПММК.

Напряжение на пленке  $U_{\text{эфф}}(\omega=350 \text{ Гц})=400 \text{ В}$ , толщина пленки  $d=5.2 \text{ мкм}$ .

мых со второй и первой производными от оптической плотности. Поэтому из рис. 3 и 4 сразу же видно, что спектр эффекта Штарка в обоих случаях в основном определяется спектральным членом при  $(\Delta\mu)^2$  (пропорциональным второй производной  $d^2D/d\lambda^2$ ), а член с  $\Delta\alpha$  играет поправочную роль.

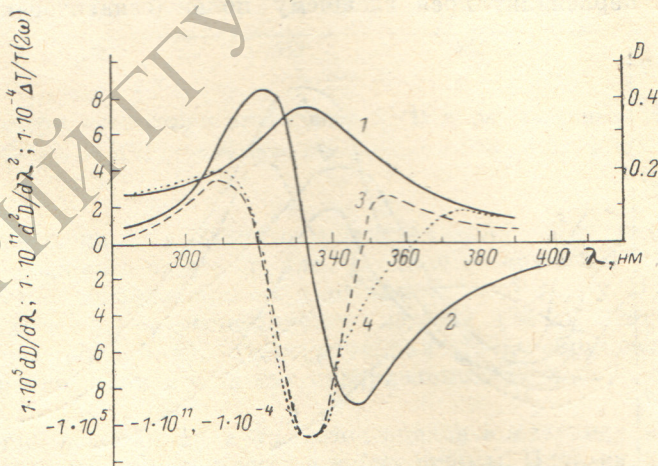


Рис. 4. Спектр оптической плотности (1), первой в  $\text{см}^{-1}$  (2) и второй в  $\text{см}^{-2}$  (3) производной к нему и спектр эффекта Штарка  $\Delta T_{\text{эфф}}/T$  (4) для поликристаллической пленки азосоединения № 1.

Толщина пленки  $d=0.11 \text{ мкм}$ , напряжение  $U_{\text{эфф}}(\omega=350 \text{ Гц})=10 \text{ В}$ .

Используя вышеприведенное уравнение и наиболее характерные спектральные точки на графиках  $\Delta T/T$  (например, длины волн, где  $dD/d\lambda=0$  и  $d^2D/d\lambda^2=0$ ), можно вычислить значения  $|\Delta\mu|$  и  $\Delta\alpha$ .

Результаты расчетов для соединения № 1 и других веществ, полученные аналогичным образом, приведены в табл. 1. Видно, что значения  $|\Delta\mu|$  для молекулы № 1 мало отличаются в случае полимерного раствора ( $|\Delta\mu|=2.9D$ ) и поликристаллической пленки ( $|\Delta\mu|=3.2D$ ), чего нельзя сказать о величинах  $\Delta\alpha$

Таблица 2

Сопоставление величин  $|\Delta\mu|$  с константами Гаммета  $\sigma$  для различных акцепторных групп соединений (I)


R	-NO <sub>2</sub>	-COOH	-SO <sub>2</sub> N 	-SO <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-CN
$\Delta\mu$	5.4	4.5	4.25	3.55	3.5	2.9
$\sigma$	0.778	0.265	—	—	0.62	0.628

Таблица 3

Сопоставление величины  $|\Delta\mu|$  [14] с константами Гаммета  $\sigma$  [13] для различных акцепторных групп соединений (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—N=N—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—R

R	-Br	-NO <sub>2</sub>	-H	-OH
$\Delta\mu$	16.7	16.6	10.6	10.2
$\sigma$	0.232	0.778	0	-0.357

(-0.9 и -2 Å<sup>3</sup> соответственно). Такое же различие для  $\Delta\alpha$  имеет место и в случае соединения № 4. Интересно отметить, что разность  $\Delta\alpha = \alpha_e - \alpha_0$  отрицательна для всех соединений (1), что согласуется с результатами, полученными для трифенилметановых красителей [12]. Причину увеличения  $\Delta\alpha$  при переходе к кристаллической фазе следует искать в экситонном характере спектра кристаллов. В этом случае возбужденный уровень молекулы превращается в давидовский мультиплет, что приводит к резкому изменению поляризуемости возбужденного состояния  $\alpha_e$ , которая подсчитывается через сумму членов вида  $\sum_j f_{ej}(\omega_{ej}^2 - \omega^2)$  (где  $f_{ej}$  — силы осциллятора), причем переходы в близлежащие состояния (малые частоты  $\omega_{ej}$ ) дают наибольший вклад [12]. Значение же  $|\Delta\mu|$ , т. е. степень внутримолекулярного переноса заряда при возбуждении, рассчитанная по теории Липтея, оказывается чувствительной к спектральному расщеплению полос только в том случае, когда суммарная полоса существенно меняет свою форму при переходе от раствора к кристаллу (соединения №№ 2, 3, 4).

В табл. 1, с помощью квадратных скобок мы отметили те величины  $|\Delta\mu|$ , которые получены в условиях применимости теории Липтея, и которые в дальнейшем мы предполагаем использовать при структурных исследованиях лэнгмюровских мономолекулярных слоев.

Интересно отметить, что величина  $|\Delta\mu|$  для различных акцепторных групп в азосоединениях (1) не коррелирует с соответствующими константами Гаммета (по Дятлаffe) [13].

Этот результат согласуется с данными работы [14] по азосоединениям с донорной диметиламиногруппой вместо «хвоста» C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>O — группа (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N—, которые также можно представить в виде табл. 2, 3.

Отсутствие такой корреляции представляется неожиданным, поскольку степень внутримолекулярного переноса заряда при неизменной цепи сопряжения и фиксированной концевой донорной группе, казалось бы, должна полностью определяться электроотрицательностью акцепторной группы. Причина этого явления нам пока не ясна.

Авторы выражают благодарность Н. В. Дубинину за полезное обсуждение работы, Н. Н. Давыдовой и К. В. Ройтман за помощь в эксперименте.

#### Литература

- [1] K. V. Blodgett, I. Langmuir. Phys. Rev., 51, 964, 1973.  
 [2] H. Kuhn, D. Möbius, H. Bücher. In: «Technique of Chemistry». Ed. Weissberger and B. W. Rositer, v. 1, pt. 111B, Wiley, N—Y, 1973.

- [3] Ю. А. Алексеев, В. Я. Водяной, А. И. Гутман, Е. А. Чистяков. ФТТ, 18, 3529, 1976.
- [4] A. Matsuda, M. Sugi, T. Fukui, S. Iizima, M. Miyahara, Y. Otsubo. J. Appl. Phys., 48, 771, 1977; H. T. Epstein. J. Phys. Colloid. Chem., 154, 1053, 1950.
- [5] J. Heesemann. J. Am. Chem. Soc., 102, 2167, 2176, 1980.
- [6] H. Bücher, H. Kühn. Z. Naturforsch., 25b, 1323, 1978.
- [7] Н. В. Дубинин, Л. М. Блинов. В сб.: Фотоника органических полупроводников, 63. «Наукова думка», Киев, 1977.
- [8] В. Липтей. В сб.: Современная квантовая химия, т. I, 274. «Мир», М., 1968.
- [9] Л. М. Блинов, Н. А. Кириченко, Б. П. Беспалов, В. Г. Румянцев. ЖСХ, 14, 662, 1973.
- [10] Л. М. Блинов, Н. А. Кириченко. Опт. и спектр., 37, 897, 1974.
- [11] А. Н. Теренин. «Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений». «Наука», Л., 1967.
- [12] Н. В. Дубинин, Л. М. Блинов, Э. Л. Луценко, Л. Д. Розенштейн. В сб.: Органические полупроводники, 37. «Наукова думка», Киев, 1976.
- [13] Ю. А. Жданов, В. И. Минкин. Корреляционный анализ в органической химии. Изд. Рост.ГУ, 1966.
- [14] А. Н. Щапов, А. И. Корнилов, Р. М. Басаев, Ф. П. Черняковский. ЖФХ, 53, 2568, 1979.

Поступило в Редакцию 19 января 1981 г.