

1. Pantell R.H., Puthoff H.E. // Fundamentals of Quantum Electronics. New York, 1969.

2. Кабанов В.В., Рубанов А.С. // Докл. акад. наук БССР. 1980. Т.24. №1. С.31.

3. Кабанов В.В., Рубанов А.С., Толстик А.Л. // Квантовая электроника. 1988. Т.15. №8. С. 1681.

Поступила в редакцию 07.02.2000.

УДК 541.64:532.72

А.И.СТАНКЕВИЧ, В.В.МОГИЛЬНЫЙ

ТЕРМОИЗОМЕРИЗАЦИЯ АЗОМЕТИНОВ НА ОСНОВЕ 9-ФОРМИЛАНТРАЦЕНА В СЛОЯХ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

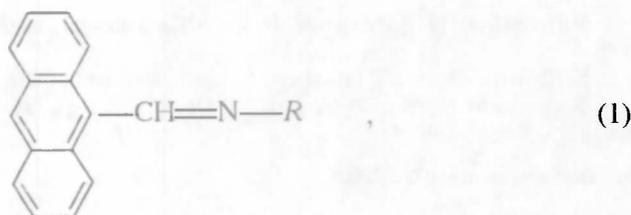
Thermal *Z/E*-isomerization of azomethine derivatives of anthracene in thin films of poly(methylmethacrylate) is studied. Enhancing of electron-donating property of nitrogen-connected substituent leads to an inhibition of the reaction due to rotation mechanism predomination over inversion one. A rate of *Z/E*-isomerization becomes comparable with a rate of free volume diffusion from surface of the film making the molecular rearrangement highly sensitive to a relaxation of the polymer matrix.

Обратимо изомерирующиеся фотохромные соединения входят в число основных компонентов многих полимерных фоторегистрирующих сред, а также находят ряд других технических применений [1–3]. Эффективность и скорость молекулярной изомеризации в полимерном окружении определяются как типом фотохрома, полимера и способом приготовления слоя [4], так и динамикой структуры материала в процессе молекулярных превращений [5].

Азометины на основе 9-формилантрацена общей формулы (1) представляют собой гибридные фотохромы, позволяющие в зависимости от концентрации молекул и условий экспонирования проводить фотопревращения полиаценового ядра или азометиновой группы $-CH=N-$. При высокой концентрации таких азометинов (~10 мол.%) основным процессом является фотодимеризация антраценовых фрагментов, что может быть использовано для долговременной записи оптической информации. При более низкой концентрации доминирует *E/Z*-фото- и последующая темновая *Z/E*-термоизомеризация азометиновой группы, способные формировать динамические амплитудные и фазовые оптические изображения [6]. Исследования *Z/E*-термоизомеризации 9-антрилиденаминоэтанола и 9-(10-фенил)антрилиденаминоэтанола в стеклообразном полиметилметакрилате (ПММА) [5] показали, что скорость этого процесса в слоях толщиной ~ 1 мкм полностью определяется скоростью диффузионного поступления свободного объема в слой через его поверхность. Это, по-видимому, связано с необходимостью для осуществления акта молекулярной *Z/E*-термоизомеризации значительного избыточного свободного объема, доставляемого к фотоизомеризованным молекулам в виде диффундирующих кластеров. Вид заместителя *R* при азоте (1) может существенно изменять величину необходимого для *Z/E*-термоизомеризации избыточного объема и, следовательно, скорость процесса.

Целью настоящей работы является исследование электронного влияния заместителей при азоте азометиновой группы соединений (1) на скорость их *Z/E*-термоизомеризации в тонких слоях ПММА.





где $R = n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (I); $R = n\text{-BrC}_6\text{H}_4$ (II); $R = \text{C}_6\text{H}_5$ (III); $R = n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (IV); $R = n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ (V); $R = (\text{CH}_3)_3\text{C}$ (VI).

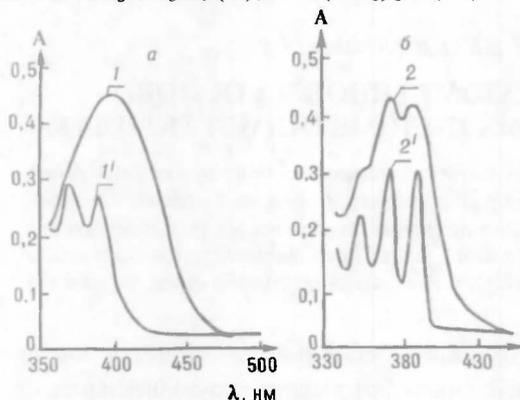


Рис. 1. Спектры электронного поглощения азометинов III и VI: 1, 2 – E-изомеры; 1', 2' – Z-изомеры.

Материал и методика

Для приготовления композиций использовали ПММА с $M_n = 80\ 000$, пересаженный метанолом из раствора в диоксане и высушенный до постоянной массы. Азометины I–VI синтезировали путем конденсации из 9-формилантрацена и соответствующих аминов [7]. Для приготовления пленок использовали 10–20%-ные растворы ПММА в хлорбензоле с добавлением 2 мол. % азометина от количества полимера. Об-

разцы наносили на стеклянные подложки методом центрифугирования. Толщину слоев определяли с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4 с точностью $\pm 0,03$ мкм. Основные результаты получены для слоев 1 мкм. Образцы экспонировали светом лампы ДРШ-350 через набор фильтров, выделяющих ртутную линию с $\lambda = 435,8$ нм. Длина волны активирующего излучения соответствует длинноволновому крылу поглощения E-изомеров (рис. 1, кривые 1 и 2), в то время как Z-изомеры практически не поглощают излучения на указанной длине волны (рис. 1, кривые 1' и 2'). В зависимости от скорости Z/E-термоизомеризации такое экспонирование позволяло достигать степени E/Z-фотопревращения от 50 % (для азометинов I–III) до 90 % (для азометинов V, VI). Спектры электронного поглощения образцов регистрировали с помощью спектрофотометра "Specord M-40" до экспонирования, сразу после экспонирования и в процессе темновой Z/E-изомеризации при 293 К. Долю Z-изомера, не подвергшегося Z/E-термоизомеризации, рассчитывали по формуле

$$\alpha_Z = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{A_i^{V_i} - A_{\infty}^{V_i}}{A_0^{V_i} - A_{\infty}^{V_i}} \right| \quad (2)$$

где $A_i^{V_i}$, $A_0^{V_i}$, $A_{\infty}^{V_i}$ – оптическая плотность образца на частоте V_i в данный момент времени, непосредственно после экспонирования и после полной Z/E-релаксации соответственно; n – число частот спектра, по которым определяли степень превращения.

В тех случаях, когда скорость термоизомеризации была высока (азометины I–III), величину α_Z вычисляли из оптической плотности на одной частоте, непрерывно измеряя ее с использованием специальных кинетических программ спектрофотометра.

Результаты и их обсуждение

Электронные спектры изученных *E*-изомеров условно можно разделить на две группы: в одну входят азометины с ароматическими заместителями при атоме азота (см. рис.1а, кривая 1), в другую – с алифатическим заместителем (см. рис.1б, кривая 2). Более выраженный структурный спектр для *E*-изомера азометина VI по сравнению с азометинами I–V, по-видимому, обусловлен уменьшением сопряжения СН=N-группы с антраценовым ядром за счет большего поворота этой группы вокруг связи С–С. Наличие бензольного кольца при атоме азота делает бесструктурным не только спектр *E*-изомера, но и значительно менее структурированными спектры *Z*-изомеров I–V по сравнению с VI (см. рис.1, кривые 1' и 2'). Однако эти спектральные различия для алифатического и ароматических заместителей не коррелируют каким-либо образом со скоростью *Z/E*-термоизомеризации.

На рис.2 приведены зависимости величин $-\ln\alpha_z$ от времени для пленок, содержащих разные фотохромы. В группу “быстроизомеризующихся” фотохромов входят азометины I–III (см. рис.2, кривые 1–3), в то время как *Z*-изомеры азометин V и VI (см. рис.2, кривые 5,6) превращаются на 1.5 – 2 порядка медленнее. Скорость *Z/E*-изомеризации азометина IV имеет промежуточное значение. Для всех зависимостей $\ln\alpha_z$ от времени наблюдается отклонение линейности, обусловленное кинетической неэквивалентностью фотохромных центров. В первом приближении кинетика процесса может рассматриваться как двухэкспоненциальная:

$$C_t = C_\infty - (C_\infty - C_0)[D \exp(-k_1 t) + (1 - D) \exp(-k_2 t)], \quad (3)$$

где C_t, C_∞, C_0 – концентрации *Z*-изомера в текущий, конечный и начальный момент времени, вычисленные из значений α_z ; k_1 и k_2 – константы скоростей *Z/E*-изомеризации для начального и конечного участков кинетических кривых; D – доля “быстрой” составляющей. На рис.3 представлены зависимости $\lg k$, рассчитанные по (3), от σ -констант Гаммета, часто используемые в корреляционных уравнениях и характеризующие меру общего электронного влияния заместителей. Нетрудно заметить, что обе зависимости распадаются на два участка: к первому относятся азометины с выраженными электроноакцепторными свойствами

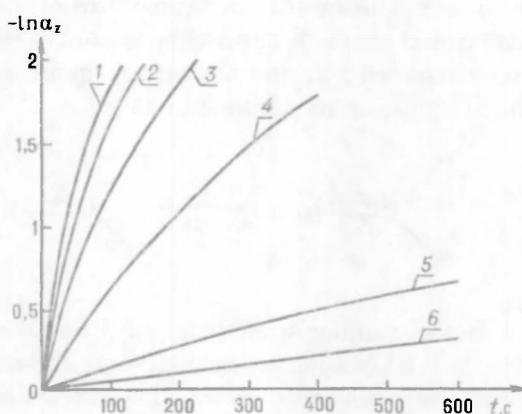


Рис.2. Зависимость степени термоизомеризации (293 К) азометинов I–VI от времени. Номер кривой соответствует номеру азометина

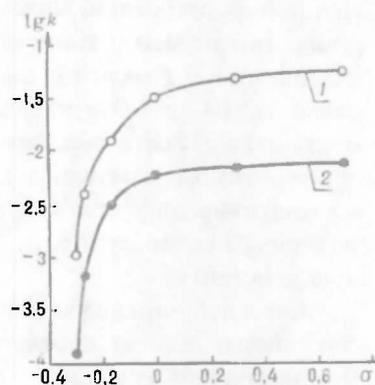
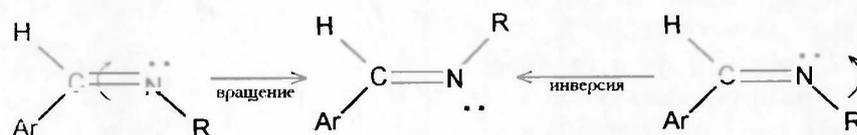


Рис.3. Зависимость величин $\lg k_1$ (1) и $\lg k_2$ (2) азометинов I–VI от σ -констант Гаммета

заместителя R при атоме азота, ко второму – азометины с электронодонорными свойствами R .

Известно [8], что увеличение электроотрицательности заместителя при атоме азота приводит к пропорциональному росту энергии активации термической E/Z -изомеризации азометинов в растворах. Когда величины энергии активации этого процесса превышают значения 100 кДж/моль, то протекание термореакции в направлении Z -изомера затруднено, но если это все-таки возможно, то превращение происходит по ротационному механизму. Z -изомеры менее устойчивы, чем E -изомеры, и Z/E -изомеризация характеризуется меньшей энергией активации. Вследствие этого термическая Z/E -изомеризация может проходить по двум механизмам: ротационному или путем инверсии атома азота. Усиление электроакцепторных свойств заместителя (аналог увеличения электроотрицательности) приводит к уменьшению энергии активационного барьера для Z/E -изомеризации. Его величина снижается настолько, что основным становится механизм инверсии атома азота. В противоположность этому введение электронодонорных заместителей в целом замедляет процесс Z/E -изомеризации и меняет механизм процесса на ротационный [3].



Все сказанное и данные рис.3 позволяют предположить, что для азометинов I–III основным механизмом Z/E -изомеризации в слоях ПММА является инверсия атома азота. Для азометина IV ротационный механизм и инверсия атома азота являются, по-видимому, конкурирующими процессами. Наконец, Z -изомеры азометинов V, VI перегруппировываются в более устойчивые E -изомеры по ротационному механизму. Соизмеримую азометинам V,VI скорость Z/E -термоизомеризации в ПММА имеют ранее изученные азометины [5], в состав которых входит $R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ с электронодонорными свойствами (ротационный механизм). Создавать дополнительные затруднения для молекулярной перестройки и увеличивать энергию активации процесса в этом случае могут также водородные связи между гидроксигруппой фотохромной молекулы и карбонильной группой полимерной матрицы. Тем не менее константа скорости их Z/E -термоизомеризации в пленках толщиной 1 мкм (т.е. аналогичных исследованным в настоящей работе) равна $1,2 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$. Эта величина уменьшается до $4,8 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$, когда поверхность слоя связана жестким покровом (сэндвич-структура). Последнее значение можно рассматривать как собственную константу Z/E -изомеризации в отсутствие диффузионной доставки свободного объема к фотохромным молекулам от поверхности, а первое – как практически чисто диффузионную константу.

Малая величина собственной константы и определяющая роль диффузии свободного объема соответствуют очевидной особенности ротационного механизма изомеризации – необходимости локализации в окрестности молекулы значительного избыточного свободного объема [4]. Близость констант Z/E -изомеризации азометинов V, VI к значению, определяемому диффузией свободного объема, указывает на чувствительность этого процесса к

состоянию полимерной матрицы (согласно предполагаемому ротационному механизму).

Термоизомеризация азометинов I–III происходит на 1,5–2 порядка быстрее (см. рис.3), что естественно для инверсионного механизма, при котором объем, охватываемый смещающейся группой атомов, меньше, чем такой же объем при ее вращении вокруг связи C-N. В целом Z/E-изомеризация азометинов I–III протекает настолько быстро по сравнению с релаксацией неравновесного постфотолизного состояния полимерной матрицы, что влияние диффузии свободного объема не проявляется. Действительно, уже для азометина III увеличение толщины полимерного слоя с 1 до 5 мкм не уменьшает в пределах ошибки эксперимента константу скорости Z/E-изомеризации.

На основании приведенных результатов можно заключить, что собственная константа скорости Z/E-термоизомеризации азометинов на основе 9-формилантрацена в ПММА определяется вкладами ротационного и инверсионного механизмов молекулярных перестроек. Как и в случае жидких растворов, усиление электроноакцепторных свойств заместителя при азоте сопровождается сменой ротационного механизма инверсионным. При этом увеличивается собственная константа изомеризации и падает чувствительность фотохрома к процессу диффузии свободного объема от границы слоя (релаксация неравновесного состояния полимерной матрицы после фотоэкспонирования).

1. Гиллет Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. М., 1988.
2. Барачевский В. А., Лашков Г. И., Цехомский В. А. Фотохромизм и его применение. М., 1977.
3. Органические фотохромы / Под ред. А. В. Ельцова. Л., 1982.
4. Victor J. G., Torkelson J. M. // *Macromolecules*. 1987. Vol. 20. N 9. P. 2241.
5. Могильный В. В., Лазарева А. М. // *Высокомолекулярное соединение*. 1994. Б. Т. 36. № 12. С. 2088.
6. Могильный В. В., Сидоренко М. М., Станкевич А. И. // *Вестн. Белорус. ун-та. Сер. I*. 1991. № 2. С. 21.
7. Вейганд К., Хильгетаг Г. *Методы эксперимента в органической химии*. М., 1968. С. 472.
8. Padwa A. // *Chem. Rev.* 1977. Vol. 77. N 1. P. 37.

Поступила в редакцию 18.02.2000.

УДК 538.21

А. В. ЛЕОНТЬЕВ, А. И. ИВАНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ТРАВЛЕНИЯ ПЛЕНОК ПММА ИОНАМИ КИСЛОРОДА

The relationship between the charged fragments yield and the preliminary irradiation doses was studied.

В настоящее время в микроэлектронике в связи с уменьшением линейных размеров приборов все большее значение получают методы формирования изображения на основе рентгеновской, ионной и электронной литографии. В отличие от фотолитографии проявление рентгено- и ионорезистов осуществляют сухими методами с использованием ионно-лучевых и плазменных технологий. Однако физико-химические процессы, происходящие в полимерах при травлении ионными пучками низких и средних энергий, изучены крайне слабо. Физическое распыление не может адекватно описать зависимость коэффициента распыления от энергии, поэтому необ-

