

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК АЗОПОЛИМЕРОВ И ПОЛИКОМПЛЕКСОВ С ДОНОРНЫМИ И АКЦЕПТОРНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

© 2008 г. Н. А. Давиденко, доктор физ.-мат. наук; И. И. Давиденко, доктор физ.-мат. наук;
А. Н. Попенака; И. А. Савченко, канд. хим. наук

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина, г. Киев
E-mail: daviden@ukrpack.net

Исследованы спектры поглощения пленок новых азополимеров и поликомплексов производных азобензола с кобальтом до и во время включения внешнего электрического поля. Обнаружено влияние внешнего электрического поля на пропускание пленками линейно поляризованного света на длинноволновом краю поглощения. Эффект обусловлен пространственной переориентацией фотоиндуцированных поляризованным светом дипольных моментов азобензольных групп во внешнем электрическом поле. Влияние электрического поля на пропускание света объясняется возникновением сил, действующих на дипольные моменты азобензольных групп и на ионы металла. Увеличение дипольного момента азобензольных групп при введении в их состав донорных или акцепторных заместителей уменьшает влияние ионов металла на электрооптические свойства пленок поликомплексов.

Коды OCIS: 090.0090, 3000.34700, 090.2900.

Поступила в редакцию 16.10.2007.

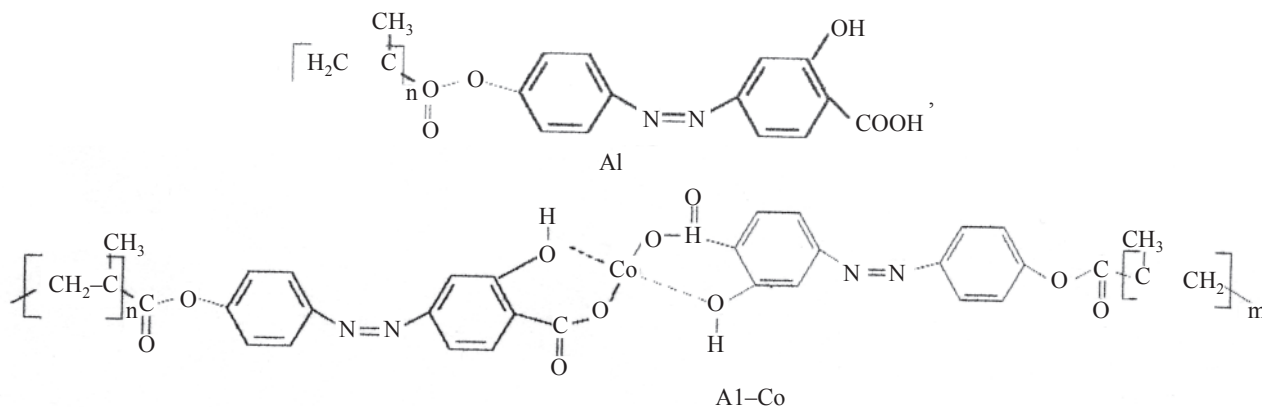
Введение

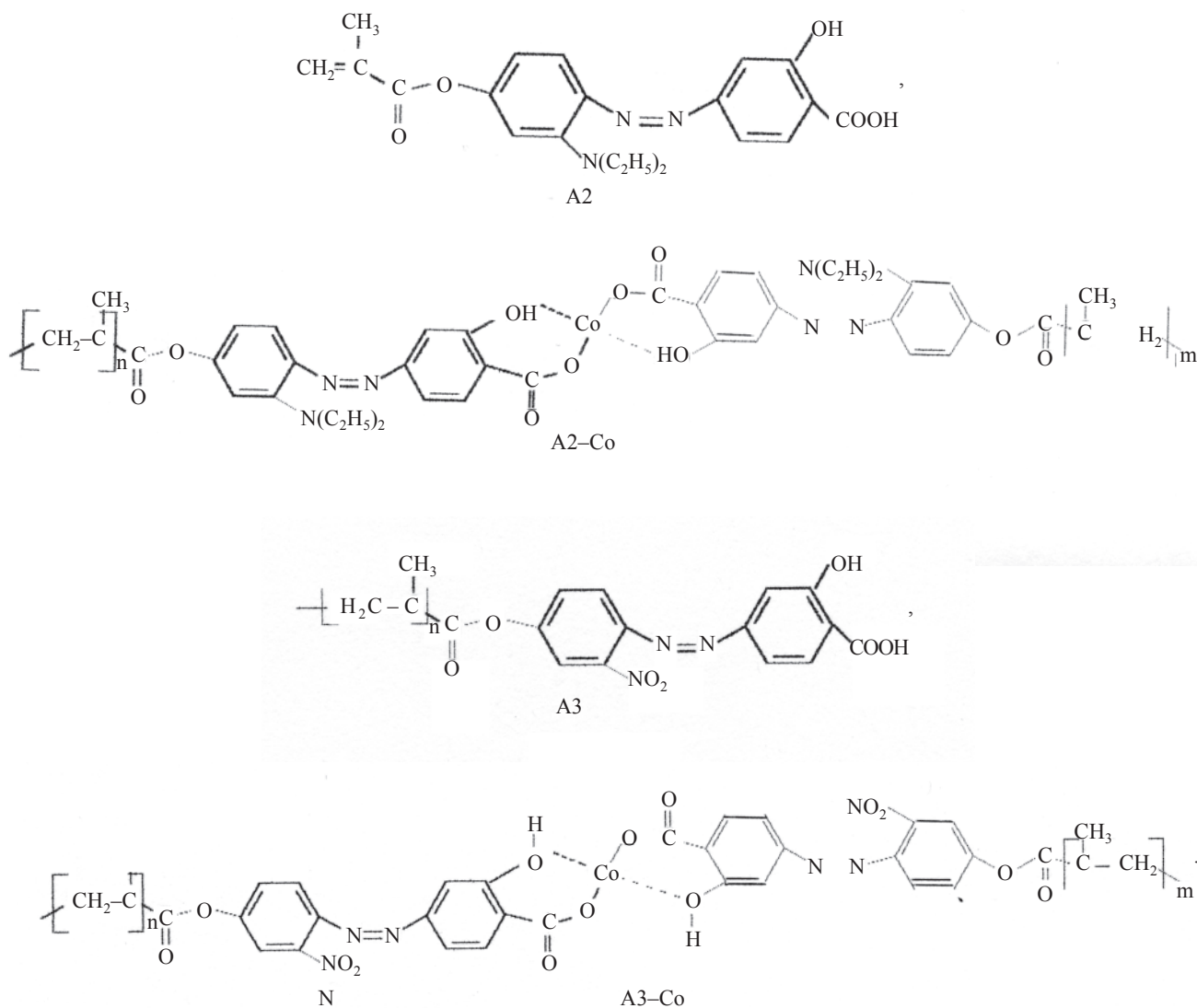
Пленки полимерных композиций, содержащие добавки азокрасителей или азобензольные боковые группы, представляют интерес с точки зрения возможностей использования их в качестве оптических активных сред, включая среды для поляризационной голографии [1–7]. Под действием линейно поляризованного света, поглощаемого азобензольными группами и приводящего к изменению изомерных структур, в пленках появляется наведенная поляризация. Изменение наведенной поляризации возможно внешним тепловым или механическим воздействием, при облучении светом, во внешних электрическом или магнитном полях. Во внешнем электрическом поле происходит поворот изомеров азобензольных групп. Так как механизм влияния электрического и магнитного полей связан с возникновением сил, ориентирующих дипольные моменты азосоединений, то электрооптические эффекты должны проявляться в полимерах с азогруппами и ионами металлов, химически связанными с полимером

[8]. Однако до настоящего времени в литературе не исследован вопрос о влиянии донорных и акцепторных заместителей в составе азобензольных групп поликомплексов на электрооптические свойства пленок, что имеет значение для разработки новых электрооптических и голографических сред. Поэтому целью работы было исследование оптических свойств пленок азополимеров и поликомплексов и их зависимости от наличия в составе азобензольных групп донорных или акцепторных заместителей.

Объекты, образцы и методика эксперимента

Для исследований были синтезированы поли-4-метакрилоилокси-(4'-карбоксо-3'-окси) азобензола (A1) и поликомплекс 4-метакрилоилокси-(4'-карбоксо-3'-окси) азобензола с кобальтом (A1-Co), а также их структурные аналоги (A2, A3) и (A2-Co, A3-Co) соответственно с донорным и акцепторным заместителями в азобензольной группе, увеличивающими дипольный момент этой группы:





Образцы для исследований были приготовлены в виде структур со свободной поверхностью (стеклянная подложка–электропроводящий слой $\text{SnO}_2 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$ –полимерная пленка). Толщина полимерных пленок составляла 1–2 мкм. В этих образцах измеряли спектры оптической плотности D пленок в диапазоне длин волн света $\lambda = 350\text{--}900$ нм и отношение I_E/I_0 , где I_0 и I_E – соответственно интенсивности монохроматического света, прошедшего через образец, до и после включения внешнего электрического поля. Для облучения образцов использовался как неполяризованный, так и поляризованный свет. Во втором случае образец помещали между двумя поляризаторами, для которых угол между плоскостями поляризации составлял 90° . Электрическое поле с напряженностью $E = 1 \times 10^8$ В/м в полимерной пленке создавали так же, как в [6–8], с помощью коронного электрического разряда. Величину I_E/I_0 определяли в зависимости от λ , времени t облучения образца светом и времени после этого облучения.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены графики спектров поглощения исследуемых полимеров, измеренные при использовании неполяризованного света. В видимой области поглощение определяется фотовозбуждением азобензольных групп и мало зависит от наличия ионов металлов в составе полимера. Батхромный сдвиг полосы поглощения при переходах от A1, A1-Co к A2, A2-Co и A3, A3-Co связан с наличием донорных и акцепторных заместителей в хромофоре, которые способны понижать энергию возбужденных состояний органических красителей [9].

После включения внешнего электрического поля интенсивность неполяризованного света, прошедшего через образец с пленкой исследуемых соединений, уменьшается (рис. 2), а после выключения поля восстанавливается до первоначального значения (рис. 3). Для $t < 240$ с кинетику изменения ин-

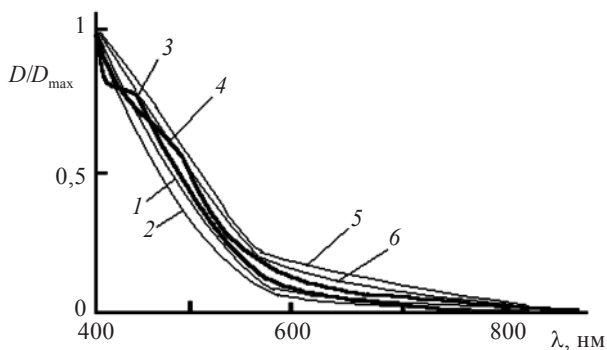


Рис. 1. Спектры оптической плотности пленок. 1 – А1, 2 – А1–Со, 3 – А2, 4 – А2–Со, 5 – А3, 6 – А3–Со.

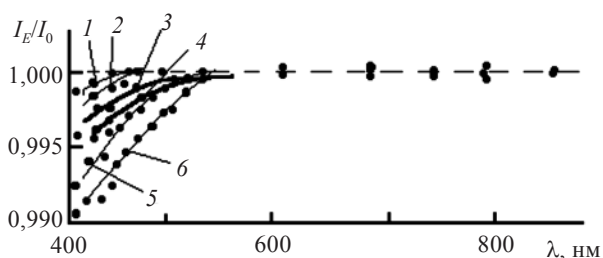


Рис. 2. Зависимости I_E/I_0 от λ , измеренные в неполяризованном свете в свежеприготовленных образцах с различными пленками. 1 – А1, 2 – А1–Со, 3 – А2, 4 – А2–Со, 5 – А3, 6 – А3–Со.

тенсивности света от I_0 до I_E и после выключения электрического поля можно описать простыми соотношениями

$$I(t) = I_0 + (I_E - I_0)(1 - \exp(-t/\tau_E)) \quad (1)$$

и

$$I(t) = I_0 + (I_E - I_0)\exp(-t/\tau_E), \quad (2)$$

в которых постоянная времени τ_E составляет 60 ± 10 с для А1 и А1–Со, 90 ± 10 с для А2 и А2–Со и 150 ± 10 с для А3 и А3–Со. Влияние электрического поля возрастает в ряду А1, А1–Со; А2, А2–Со; А3, А3–Со, уменьшается с ростом λ и не наблюдается для $\lambda > 560$ нм.

Влияние E на пропускание света становится более существенным, если образцы были предварительно облучены поляризованным светом из области поглощения азобензольных групп ($\lambda < 550$ нм). Наиболее сильное изменение I_0 при включении E наблюдается после облучения образцов светом, прошедшим через поляризатор, в течение времени $t > 30$ мин. На рис. 4 представлены графики зависимости I_E/I_0 от λ , измеренные после длительного

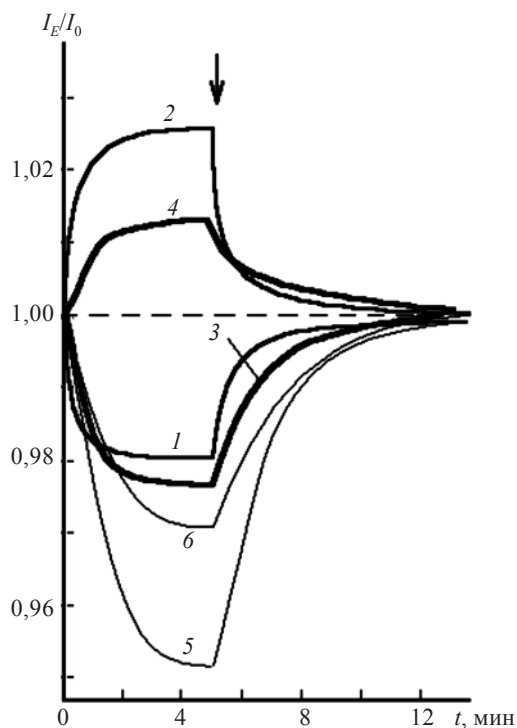


Рис. 3. Графики зависимости I_E/I_0 от времени t после включения E и его выключения (момент времени выключения поля указан вертикальной стрелкой), измеренные для $\lambda = 624$ нм в образцах с различными пленками после их облучения в течение 60 мин линейно поляризованным светом с $\lambda = 532$ нм. 1 – А1, 2 – А1–Со, 3 – А2, 4 – А2–Со, 5 – А3, 6 – А3–Со.

облучения образцов поляризованным светом с $\lambda < 550$ нм.

Из сравнения графиков зависимостей на рис. 1–4 следует, что после длительного облучения поляризованным светом влияние внешнего электрического поля на пропускание света усиливается в длинноволновой области поглощения исследуемых соединений. Известно, что фотоиндуцированная оптическая анизотропия возникает в результате облучения линейно поляризованным светом, приводящего к транс-цис-изомеризации азобензольных групп. Внешнее электрическое поле оказывает ориентирующее воздействие на фотоиндуцированные дипольные моменты этих групп, что проявляется в появлении электрооптического эффекта в области длин волн света из длинноволнового края поглощения полимеров [6]. Влияние E на поглощение пленок даже без предварительного облучения образцов линейно поляризованным светом (рис. 2) также связано с поворотом дипольных моментов азобензольных групп. Большее значение τ_E для образцов с пленками А3, А3–Со по сравнению с А2, А2–Со и А1, А1–Со указывает на то, что повороты диполь-

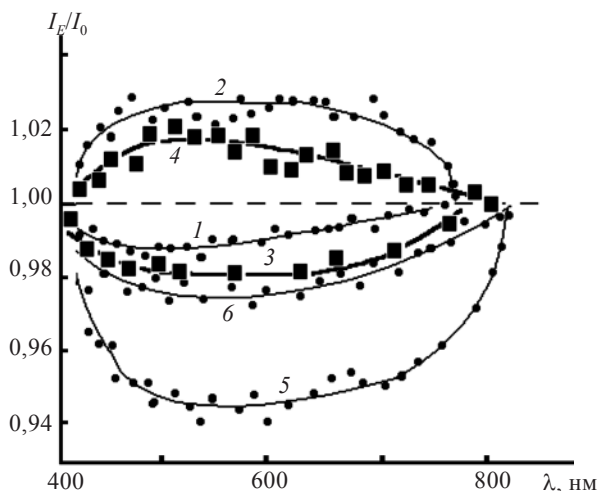


Рис. 4. Графики зависимости I_E/I_0 от λ , измеренные в образцах с различными пленками после их облучения в течение 60 мин линейно поляризованным светом с $\lambda = 532$ нм. 1 – А1, 2 – А1–Со, 3 – А2, 4 – А2–Со, 5 – А3, 6 – А3–Со.

ных моментов азобензольных групп А3, А3–Со и А2, А2–Со происходят более медленно из-за наличия стерических затруднений, вызванных присутствием в их структуре боковых заместителей.

Заключение

В пленках исследованных азополимеров и поликомплексов, которые предварительно были облучены линейно поляризованным светом, механизм электрооптического эффекта связан с появлением и накоплением в полимерных пленках фотоиндуцированных дипольных моментов изомеров азобензольных групп. Во внешнем электрическом поле фотоиндуцированные дипольные моменты изменяют свою ориентацию относительно электрического вектора падающей световой волны, что приводит к изменению оптической анизотропии исследуемых пленок. Влияние иона металла для образцов с пленками А2–Со и А3–Со уменьшается по сравнению с А1–Со из-за того, что увеличился дипольный момент азобензольной группы и поворот этого дипольного момента во внешнем электрическом поле превалирует над смещением иона кобальта. Увеличение дипольного момента азобензольных групп, например, при введении в их состав донорных или акцепторных заместителей усиливает этот

эффект и уменьшает влияние ионов металла на поворот дипольных моментов. Результаты работы могут быть использованы при разработке новых электро- и магнитооптических модуляторов, сред для поляризационной голографии с управляемыми оптическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Janus K., Matczyszyn K., Sworakowski J., Biernat J.F., Galewski Z. Kinetics of photochromic reactions of substituted azobenzenes in solution, and in liquid crystalline and polymer matrices // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2001. V. 361. P. 143–148.
2. Yaroshchuk O., Tereshchenko A., Zakrevskyy Yu., Shanski I. 3D Orientational structures in azopolymers studied by UV absorption method // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2001. V. 361. P. 187–192.
3. Larcipete M.C., Dini D., Ostuni R., Sibilla C., Bertolotti M., Alvarez-Mico X., Gomez-Bombarelli R., Cappaddu M., Scalora M., Bloemer M.J. Optical switching of a photochromic bis-phenylazo compound in PMMA films // *J. Mat. Science.* 2007. V. 42. № 18. P. 7866–7871.
4. Ribierre J.C., Cheval G., Huber F., Mager L., Fort A., Muller R., Mery S., Nicoud J. F. Direct comparison of mechanical and electro-optic responses of a low T_g photorefractive doped polymer // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. № 3. P. 1710–1712.
5. Лебедева Г.К., Иванова В.Н., Иванов С.А., Лукошкин В.А., Смирнов Н.Н., Соколова И.М., Хохлова Л.В., Кудрявцев В.В. Фотоиндуцированное двойное лучепреломление в гребнеобразных поли-н-фторалкил метакрилатах и их углеводородных аналогах с нелинейно-оптическими хромофорами в боковых цепях // *Физика твердого тела.* 2004. Т. 46. № 3. С. 549–553.
6. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Савченко И.А., Попенака А.Н., Яндюк А.А. Оптические, электро- и фотофизические свойства пленок поликомплексов производных азобензола с кобальтом // *Опт. и спектр.* 2006. Т. 101. № 6. С. 966–973.
7. Давиденко Н.А., Савченко И.А., Давиденко И.И., Попенака А.Н., Шумелюк А.Н., Бедарев В.А. Запись голограмм и электрооптический эффект в полимерах и поликомплексах производных азобензола с кобальтом // *ЖТФ.* 2007. Т. 77. № 4. С. 60–64.
8. Давиденко И.И., Давиденко Н.А., Савченко И.А., Сиромятников В.Г. Электромагнитооптическая среда для оптоэлектроники // *Патент Украины № 77498.* 2006.
9. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г. Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей. Киев: Наукова думка, 2005. 295 с.