

УДК 535.343.9

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО ДИХРОИЗМА В АЗОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ

К. Л. Шухина, А. И. Фишман, С. С. Харинцев, А. И. Скворцов

Фотоиндуцированный дихроизм (ФД) в азосодержащих полимерах может возникать вследствие ориентации хромофоров и/или накопления цисизомеров. Методом УФ-видимой спектроскопии исследован механизм возникновения ФД азохромофоров DO3 (Disperse Orange 3), допированных в полиметилметакрилат (ПММА), при изменении температуры от -20 до $+120$ °C. Показано, что основным механизмом возникновения ФД при $T < 0$ °C является накопление цисизомеров, а при $T > 60$ °C – фотоориентация трансизомеров.

Ключевые слова: хромофор, фотоиндуцированный дихроизм, изомеризация, фотоориентация.

Введение. При освещении резонансным поляризованным излучением хромофор поглощает квант света с вероятностью $\sim \cos^2 \theta$, где θ – угол между направлением поляризации поля и дипольным моментом оптического перехода μ в молекуле (рис. 1) [1, 2].

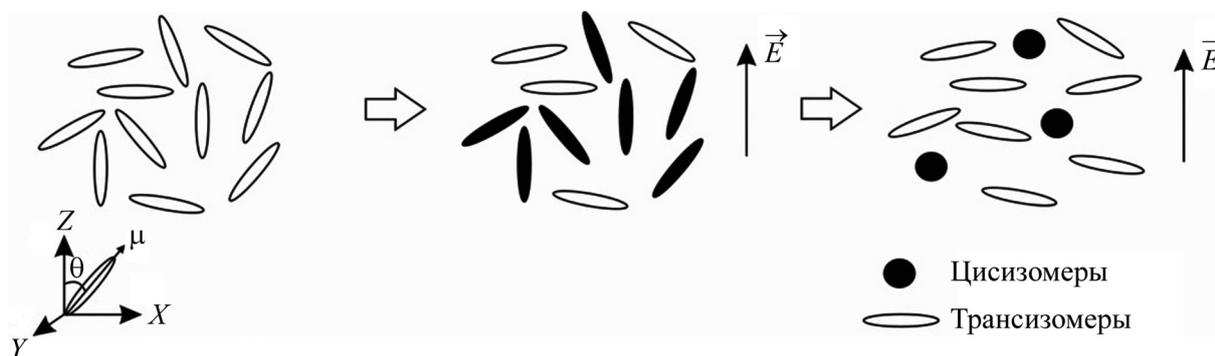


Рис. 1: Фотоселекция хромофоров в линейно-поляризованном поле.

Институт физики Казанского Федерального Университета, 420008 Россия, Казань, ул. Кремлевская, 16а; e-mail: nefedieva_ksu@mail.ru.

В результате поглощения хромофор переходит из транс- в цисконформацию. Дальнейшее поведение молекул в зависимости от температуры может быть различным:

(i) Если обратный цис-транс переход возможен, то вследствие многократных циклов трансцистранизомеризации молекула переориентируется в направлении, перпендикулярном поляризации поля накачки (фотоориентация) [3–5].

(ii) Если же энергии для цистранс перехода недостаточно, то хромофоры накапливаются в цисформе [2].

Оба эффекта приводят к возникновению оптической анизотропии. Анизотропные среды широко применяются в фотонике и оптоэлектронике [6–8]. Понимание фотоиндуцированных процессов, происходящих в азосодержащих полимерах, является важной задачей. Целью работы является исследование механизмов возникновения фотоиндуцированного дихроизма в полимерах, допированных хромофорами, в широком интервале температур.

Экспериментальная часть. Для исследования фотоиндуцированного дихроизма использовались плёнки полиметилметакрилата (ПММА), допированные хромофорами 4-амино-4'-нитроазобензол (ДОЗ – рис. 2).

Пленки создавались из 10% раствора ПММА в ацетоне с добавлением ~3% хромофора. Раствор наносился на подложку КВг, и пленки отжигались при температуре 120 °C ($T_g(\text{ПММА}) = 110 \text{ °C}$) и давлении 300 мбар не менее 1 часа. Толщины полученных пленок составляли 30–50 мкм.

Спектры поглощения в УФ и видимом диапазонах регистрировались на спектрофотометре Lamda 35 (PerkinElmer, США).

Для варьирования температуры образца в диапазоне от –20 до +120 °C использовалась температурная ячейка Specac, управляемая контроллером West 6100+. Точность определения и поддержания температуры 1 °C.

Обсуждение результатов и выводы. Для получения информации о механизме образования фотоиндуцированного дихроизма проанализированы спектры поглощения в УФ и видимом диапазоне длин волн. Пленки ДОЗ:ПММА освещались линейно-поляризованным излучением ($\lambda = 532 \text{ нм}$, $I = 20 \text{ мВт/см}^2$) в течение 30 минут при температуре $T_{\text{осв}}$ (рис. 3). Затем образец охлаждался до –20 °C ($T_{\text{рег}}$), возбуждающее излучение выключалось, и регистрировался спектр. Далее образец нагревался на 5–10 градусов до температуры T_1 и отжигался при этой температуре в течение времени $\tau = 5$ минут для частичной релаксации фотоиндуцированного дихроизма. Затем образец вновь охлаждался до $T_{\text{рег}}$, и регистрировался спектр. Далее цикл отжига повто-

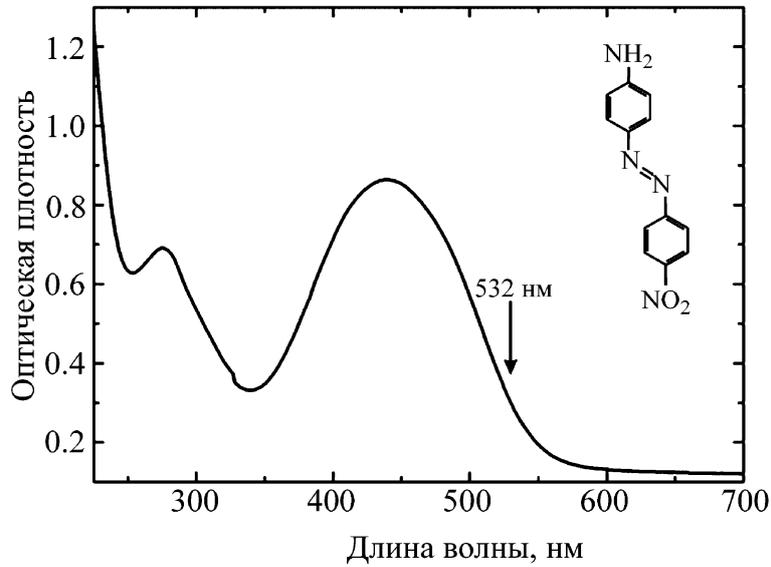


Рис. 2: Структура DO3 и спектр поглощения DO3:ПММА.

рялся при более высоких температурах T_2, T_3, \dots , пока спектр не переставал изменяться. Спектры поглощения образцов до облучения и после окончательной релаксации фотоиндуцированных изменений совпадали, что свидетельствовало об отсутствии фотодеструкции.

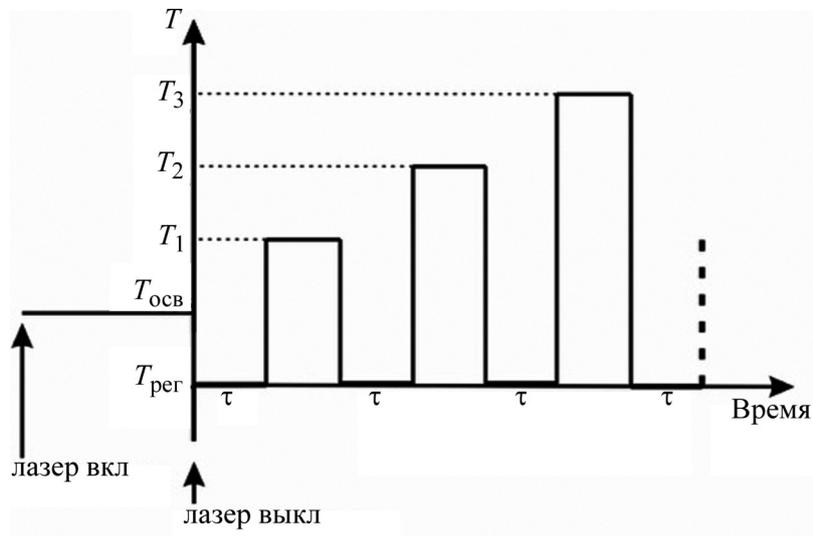


Рис. 3: Температурно-временной протокол эксперимента.

На рис. 4 показаны временные изменения спектров поглощения пленок, облученных при температурах $T_{осв} = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ (а) и $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (б).

Анализ семейства спектров поглощения, полученных после облучения при $T_{\text{осв}} = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, показывает наличие изобестических точек на длинах волн $\lambda = 380\text{ нм}$, 295 нм и 265 нм . Это свидетельствует о существовании в системе двух компонент, транс- и цис-изомеров, соотношение которых меняется со временем. Анализ изменений оптической плотности в изобестической точке и на длине волны 520 нм (где поглощение цис-изомеров предполагается пренебрежимо малым) позволил оценить концентрацию цис-изомеров. Она составила $20\text{--}25\%$ после освещения при температуре $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

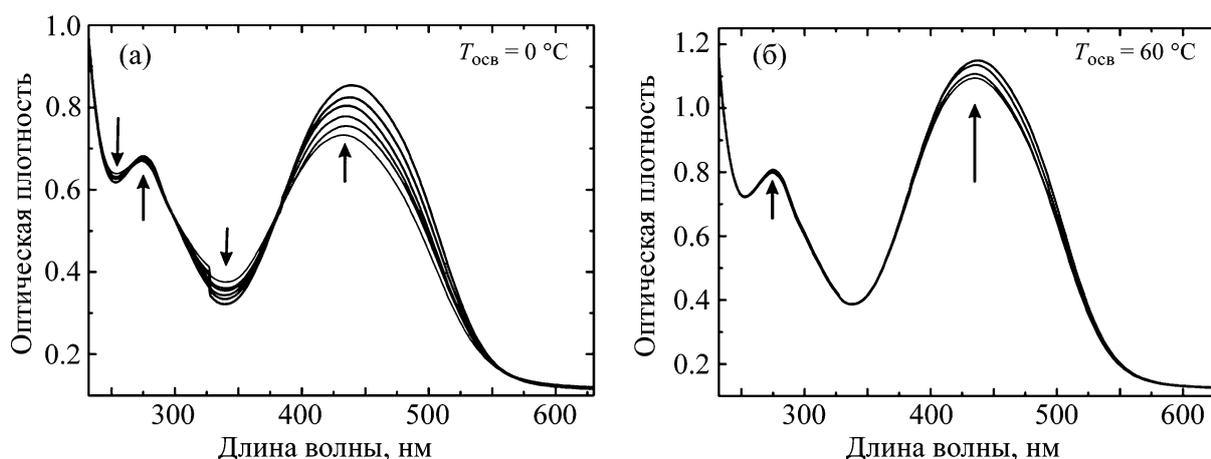


Рис. 4: Спектры поглощения DO3:ПММА в УФ-видимом диапазоне после освещения при $T_{\text{осв}} = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а) и $T_{\text{осв}} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б). Стрелки указывают направления изменений спектров со временем (с увеличением числа циклов отжига).

Наличие изобестических точек указывает на то, что при $T_{\text{осв}} = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ориентации хромофоров не происходит. В противном случае часть хромофоров ориентировалась бы вдоль луча спектрометра и не вносила бы вклад в спектр поглощения. В этом случае возникало бы изменение концентрации поглощающих молекул, и изобестическая точка не наблюдалась. Таким образом, фотоиндуцированные изменения в плёнке, возникающие после освещения при $T_{\text{осв}} = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, связаны, в основном, с транс-цис-изомеризацией и накоплением хромофоров в цис-конформации.

Изменения со временем (с увеличением числа циклов отжига) спектров поглощения пленки, освещенной при температуре $T_{\text{осв}} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, имеют иной характер (рис. 4(б)): в семействе этих спектров отсутствуют изобестические точки. Аналогичные семейства наблюдались и при более высоких температурах освещения образца. Такое поведение спектров поглощения может быть связано с тем, что при температурах освещения пленки $\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше тепловой энергии достаточно для цис-транс-конформационных переходов.

дов. Это приводит, во-первых, к уменьшению концентрации цис-изомеров, а, во-вторых, к появлению заметной доли хромофоров, ориентированных вдоль луча спектрометра. Таким образом, при температуре выше 60 °С основной механизм возникновения фотоиндуцированного дихроизма связан с многократными транс-цис-транс переходами, приводящими к фотоориентации хромофоров.

Заключение. Скорость термических цистранспереходов определяет механизм возникновения фотоиндуцированного дихроизма при различных температурах образца. В зависимости от температуры образца во время облучения доминирующий механизм образования фотоиндуцированного дихроизма в системе ДОЗ:ПММА меняется. При температурах выше 60 °С дихроизм возникает благодаря транс-цис-транс фотоизомеризации и тепловой цистрансизомеризации. При температурах ниже 0 °С дихроизм связан с выжиганием транс-изомеров, ориентированных параллельно поляризации возбуждающего поля, и увеличением концентрации цис-изомеров. В температурном интервале от 0 до 60 °С оба механизма приводят к возникновению фотоиндуцированного дихроизма.

Исследования выполнены на оборудовании ФЦКП ФХИКФУ.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] М. Я. Мельников, *Экспериментальные методы химии высоких энергий* (М., изд-во МГУ, 2009).
- [2] K. Tawa, K. Kamada, T. Sakaguchi, K. Ohta, *Appl. Spectr.* **52**(12), 1536 (1998).
- [3] A. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Rev.* **1026**, 4139 (2002).
- [4] Z. Sekkat, W. Knoll, *Photoreactive Organic Thin Films* (Academic Press, Amsterdam, 2002).
- [5] A. D. Kiselev, *J. Phys.: Condens. Matter.* **14**, 13417 (2002).
- [6] T. Ikeda, O. Osamu, *Science* **268**(5219), 1873 (1995).
- [7] E. Kim, G. M. Whitesides, L. K. Lee, et al., *Adv. Mater.* **8**(139), 139 (1996).
- [8] M. Maeda, H. Ishitobi, Z. Sekkat, S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.* **85**(3), 351 (2004).

По материалам XV Всероссийского молодежного Самарского конкурса-конференции научных работ по оптике и лазерной физике

Поступила в редакцию 29 января 2018 г.